



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSTE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCEEN
Faculté des Sciences



Département de physique

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)

MEMOIRE

Présenté par

BENYACOUB MANSOURIA

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Spécialité : Physique des Polymères

Sur le Thème

Etude des interactions électrostatiques du système composé
d'un colorant et un réseau de polymère de type hydrogel

Soutenu publiquement le 1^{er} Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^f Abdelkader BERRAYAH	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M ^f Tewfik BOUCHAOUR	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur
M ^f Salah HAMRI	M. R. A	CRAPC de Tipaza	Encadreur

Année 2018/2019

Remerciements

Je remercie Allah, le tout puissant, le miséricordieux, de m'avoir appris ce que j'ignorais, de m'avoir donné la santé et tout dont je necessitais pour l'accomplissement de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules sous la direction de Monsieur S. HAMRI, Maitre de Recherche A au Centre CRAPC de Tipaza.

J'ai l'honneur et le plaisir de lui présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements, pour l'aide précieuse, les orientations et le temps qu'il m'a accordé pour mon encadrement.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur A. BERRAYAH Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury. Sa présence dans le jury m'honore.

Je remercie également Monsieur T. BOCHAOUR, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je présente également mon remerciement à Sidi Ahmed, Ingénieur de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide.

DEDICACES

Je dédie mon travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère et à mon père.

A mes chère frères : khaled, Omar.

A mes sœurs : Nadjia, Assia, Karima.

A mes tantes, ancles, cousines, et à toute ma famille.

A mes meilleures amies : Amina et Ahlem.

A tous ceux qui me sont chers,

A tous ceux qui m'aiment,

A tous ceux que j'aime,

Je dédie ce travail.

BENYACOUB Mansouria

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
1. Généralité sur les polymères.....	5
1.1. Définition du polymère.....	5
1.2. Architecture des polymères.....	5
1.3. Propriété des polymères.....	7
1.3.1. Propriété thermique.....	7
1.3.2. Propriété électrique.....	8
1.3.3. Propriété mécanique.....	8
1.4. Structure des polymères.....	9
1.5. Synthèse des polymères.....	9
2. Hydrogel.....	10
2.1. Définition.....	10
2.2. Synthèse et caractéristiques générales.....	10
3. la pollution d'eau.....	11
4. les Colorants.....	12
4.1. Définition du Colorant.....	12
4.2. Classification du Colorant.....	12
5. les Interactions électrostatiques.....	13
5.1. Historique.....	13
5.2. La liaison Hydrogène.....	14
5.3. Force de van der waals.....	15
5.4. La liaison ionique.....	16

Références bibliographiques.....	17
----------------------------------	----

Chapitre II : caractérisation des colorants

1. Introduction.....	21
2. Techniques utilisées.....	21
2.1. La spectroscopie d'absorption UV-visible.....	21
2.2. La spectroscopie infrarouge FTIR.....	22
3. Caractérisation des colorants.....	23
3.1. Cas de Rose de Bengale.....	23
3.2. Cas de l'éosine Y.....	28
3.3. Cas de Bleu de méthylène.....	31
4. Conclusion.....	34
Référence bibliographique.....	35

Chapitre III : Etude de la rétention d'un colorant par un polymère hydrogel

1. Introduction.....	37
2. Produits chimiques utilisés.....	37
3. La photo-photo-polymérisation.....	40
4. Etude expérimentale.....	40
4.1 Première partie : Etude du système composé de polyacrylamide/HDDA.....	40
4.2 Deuxième partie : Etude du système composé d'acrylamide et acide acrylique.....	48
5. Conclusion.....	52
Références bibliographique.....	53

Chapitre IV : la modélisation moléculaire des systèmes étudiée par la méthode de l'amarrage moléculaire

1. Introduction.....	55
----------------------	----

2. Modélisation moléculaire.....	55
3. Minimisation de l'énergie.....	57
4. Distance interatomique.....	57
5. Amarrage moléculaire.....	57
6. La réaction de polymérisation pour l'acrylamide.....	58
7. présentation des colorants.....	59
8. présentation des modèles.....	60
9. Etude d'interaction du système composé de PAM /colorants.....	62
10. Etude d'interaction d'un système composé de PAM-CO-AA/Colorants.....	67
11. Conclusion.....	69
Référence bibliographique.....	70
Conclusion générale	72

Introduction Générale

L'eau joue un rôle essentiel dans le développement économique et social, c'est un élément classé depuis toujours comme une source de vie et une richesse irremplaçable [1-2].

Sans l'eau, la vie n'existerait pas. Imaginez le corps humain en est composé à 60%, l'eau irrigue tout le corps, alimente en permanence les 50 milliards de cellules qui lui composent, et permet les échanges chimiques qui se produisent en permanence au sein de l'organisme.

Lorsque l'homme utilise l'eau, il en rejette une partie dans l'environnement. Cette eau appelée eau usée ou polluée [2-3].

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération [2-4], par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique, elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines[5]la plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle , agricole ou urbaine [4].

La présence de matièrescolorantes dans les eaux usées est due principalement aux rejets des industries textiles, causant ainsi un problèmeenvironnemental. Plusieurs méthodes de traitement sont utilisées dans le traitement de ces eaux usées[6-7].

Les polymères sont devenus des matériaux familiers. Ils constituent la principale composante de matière plastique, des fibres textiles et des biomatériaux.

Les polymères peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels, plusieurs études ont été faites en utilisant les polymères comme matériau de fixation ou diffusion des colorants dispersés dans les eaux colorées [8].

Dans ce sens on a entrepris dans ce travail du mémoire de master un sujet concernant l'élaboration d'un réseau de polymère à base de acrylamide, l'étude est fondamentale avec des applications dans le domaine de la dépollution de l'eau.

Le travail expérimental de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des sciences, Université Abou BekrBelkaid de Tlemcen (Algérie).

Le but de ce travail consiste en l'étude des interactions électrostatique dans le système composé d'un colorant et un réseau de polymère de type hydrogel, en effet les

interactions électrostatique, sont des interactions responsables de l'attraction d'une molécule à une cible, ce qui construit un système avec des propriétés physico-chimique bien précises. Ces interactions décrivent notamment les forces qu'exercent les charges électriques entre elles, il s'agit de la loi de coulomb. Cette loi énonce que la force F créée par une charge Q sur une autre charge q est proportionnelle au produit de ces deux charges et est inversement proportionnelle au carré de la distance les séparant.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre représente une étude bibliographique introduisant en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs synthèses et leurs propriétés, une classification des colorants a été présenté, la synthèse générale d'hydrogel, les interactions de type électrostatique.
- Dans Le deuxième chapitre nous avons décrit les techniques de caractérisation tels que la spectroscopie UV-visible et La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et leur principe, on présente également une étude spectroscopique d'absorption UV-visible des colorants utilisés dans notre travail qui sont le rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène, afin de déterminer les absorbances maximales, ainsi leurs coefficients d'absorption molaire.
- Dans le troisième chapitre nous avons décrit la synthèse des réseaux de polymères obtenus par la photo polymérisation UV à partir des solutions réactives initiales, aussi nous avons étudié la rétention des colorants tels que le rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène, par les hydrogels à la base des monomères, l'acrylamide (AM) et l'acide acrylique (AA).
- Dans le quatrième chapitre nous avons étudié la modélisation moléculaire des systèmes hydrogel/colorants, par la méthode de l'amarrage moléculaire, nous avons étudié les interactions électrostatiques entre les colorants tels que le rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène avec un réseau de polymère représenté par les modèles linéaire et réticulé. Ce sont des modèles qui contiennent les monomères de l'acrylamide et de l'acide acrylique. Nous avons déterminé les distances interatomiques et nous avons comparés résultats théoriques avec la partie expérimentale.

Références bibliographiques

- [1]. S. khaoulani , « traitement d'eaux usées par absorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de halogénures destinées à la détection des ions Hg^{+2} ». Thèse de doctorat. Université du littoral coté d'Opale (2015).
- [2]. Thèse de Doctorat de M^{me} BENDAHEMA Yasmina Houda (2018)-Université de Tlemcen.
- [3]. S.Moulin et al, « traitement des eaux usées ». Ecole Normale. Centre d'Enseignement et de Recherche Sur l'environnement .ens . Fr, (2013).
- [4]. R.XU et AL. « Chitin / Clay microsphères with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes », carbohydrate polymers 188 (2018). 143-150.
- [5]. A.khalfaoui, « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques, et inorganiques par absorption sur des matériaux naturels : application peaux d'orange et de banane ».Thèse de doctorat. Université Mentouri De Constantine, (2012).
- [6]. V.lentikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différentes procédés d'ox.
- [7]. A.P.d. Oliveira et al. Use of grapepomace as a biosorbent for the removal of the Brown kromkgt dye. Bioresource technologie reports 2.92 –(2018).
- [8]. Mémoire de Hamel soumia master en chimie (2016), Université de Tlemcen.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

1. Généralité sur les polymères

1.1. Définition du polymère

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupés tous les matériaux formés par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [1-2] .

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.

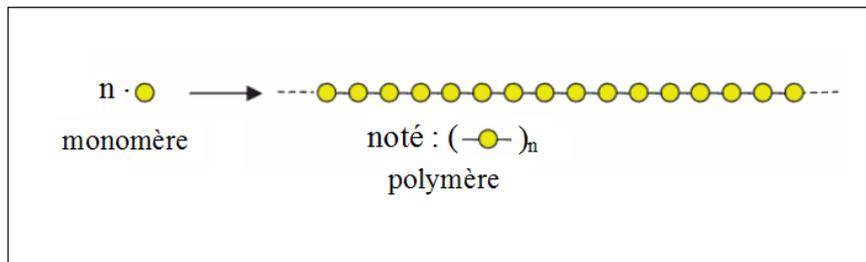


Figure 1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

1.2. Architecture des polymères

Selon Tomalia [3], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [4].

1.2.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliées entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [1-5].

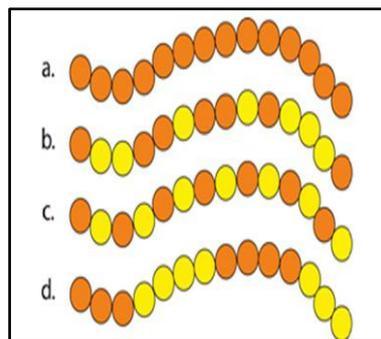


Figure 2. Polymères linéaires.

(a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

1.2.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [1-5].

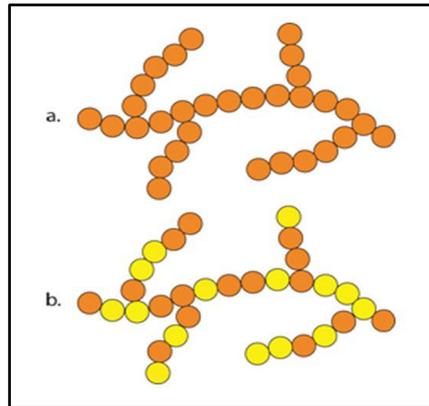


Figure 3. Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

1.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [1-5].

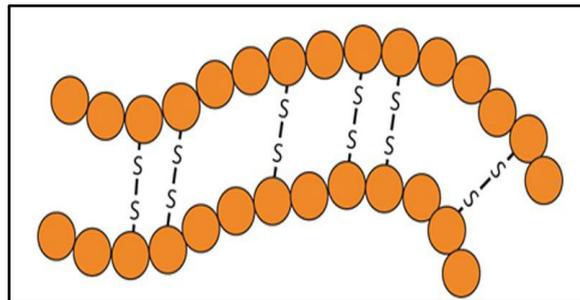


Figure 4. Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

1.3. Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

1.3.1. Propriétés thermiques

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques en trois types:

1.3.1.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux

autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [6].

1.3.1.2. Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [7].

1.3.1.3. Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [8].

1.3.2. Propriétés électriques

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [9]. On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

1.3.3. Propriétés mécaniques

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [10].

1.4. Structure des polymères

- **Les polymères cristallins** : ils sont formés uniquement de zones cristallines. Les polymères cristallins sont des solides ordonnés.
- **Les polymères semi-cristallins** : ils comportent des zones cristallines donc organisées et des zones amorphes désordonnées. Les polymères orientés ou fibre font partie de cette famille cristalline.
- **Les polymères amorphes** : lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas possible, on obtient un polymère amorphe (ou vitreux), le plus souvent en pelote statistique. Les élastomères font partie des polymères amorphes [11].

1.5. La synthèse des polymères

La polymérisation est la synthèse pour l'élaboration du polymère. Il y a deux types de polymérisation : la polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique) et la polycondensation.

1.5.1. Polymérisation radicalaire

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère. La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère. La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire. Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire.

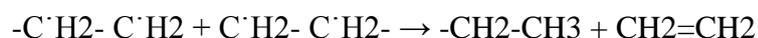
L'amorçage $A+h\nu \rightarrow 2R^{\cdot}$



La propagation $M_n + M^{\cdot} \rightarrow M^{n+1}$

La terminaison $M^{\cdot}_n + M^{\cdot}_m \rightarrow M_{n+m}$

La deuxième terminaison par dismutation : dans ce cas le radical d'une chaîne croissante capture un atome H de l'autre chaîne.



1.5.2. Polycondensation

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, Un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule [12-13].

03 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux.

2. Hydrogel

2.1. Définition

L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires [14].

2.2. Synthèse et caractéristiques générales

La synthèse des hydrogels peut être envisagée selon deux voies principales. La première consiste en la polymérisation et la réticulation simultanées d'un monomère de fonctionnalité égale à 2 et d'un réticulant de fonctionnalité au moins égale à 3. Cette méthode, en une seule étape, permet une grande liberté dans le choix de la composition de L'hydrogel (nature

chimique, concentration en monomère et densité de réticulant). Elle présente en revanche l'inconvénient de donner au gel une structure assez hétérogène aussi bien en surface qu'en volume.

Le gel peut également être préparé par réticulation de macromolécules linéaires préformées, éventuellement fonctionnalisées lors d'une première étape de synthèse par des fonctions Chimiques réactives, La structure obtenue est plus homogène mais la méthode est moins versatile et en particulier plus délicate à mettre en œuvre dans le cas de la synthèse de copolymères.

Dans les deux cas, la structure de l'hydrogel obtenue après synthèse varie avec la nature du polymère, la densité de réticulation, la taille de la maille ou encore la présence de défauts éventuels (boucles, chaînes pendantes, enchevêtrements,...). Ces divers paramètres contribuent directement aux propriétés de gonflement thermodynamique et cinétique des hydrogels, ainsi qu'à leurs propriétés élastiques, dont le module est généralement compris entre 103 et 105 Pa [15].

Dans le cas de la réticulation des gels physiques, les interactions mises en jeu sont réversibles et susceptibles d'être modifiées en changeant les conditions expérimentales (pH, température, force ionique) [16]. Il peut s'agir d'interactions faibles comme les liaisons hydrogène [17,18], les interactions hydrophobes [19-20] ou les interactions ioniques [21-22] pour lesquelles le temps de vie est court en comparaison des temps caractéristiques d'observation. Bien que ces interactions élémentaires soient intrinsèquement faibles, leur coopérativité sur des séquences interactionnelles plus ou moins longues permet de générer des interactions fortes à l'origine de la réticulation des gels physiques (cristallites dans les gels de poly (vinyle alcool) (PVA), obtenus par congélation/décongélation successives [23], triples hélices dans les gels de gélatine [24]). Aux temps d'observation longs, les interactions sont stables.

3. La pollution d'eau

La pollution (ou contamination) de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscule organismes extérieurs, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution due principalement aux activités humaines entraîne une dégradation de la qualité de l'eau et perturbe le milieu aquatique.

On distingue plusieurs types de pollution de l'eau parmi lesquels :

- La pollution agricole avec les déjections animales, les nitrates et les phosphates contenus dans les engrais, ainsi que les pesticides.

- La pollution industrielle avec les produits chimiques que rejettent les industries et les eaux évacuées par les usines.
- La pollution domestique avec les eaux usées rejetées des toilettes, les savons de lessive, les détergents, le chlore (eau de javel) pour la désinfection de l'eau et le plomb qui compose les tuyaux.
- La pollution par les hydrocarbures (vidanges).

4. Les colorants

4.1. Définition du Colorant

Un colorant est une molécule utilisée en solution aqueuse ou alcoolique qui peut colorer une substance ou un ensemble de substances de manière stable et durable. Cette propriété est due à la présence de plusieurs groupements chimiques dans la molécule qui lui confère la couleur, dit chromophore associé à d'autres groupements chimiques permettant l'absorption d'une partie de la lumière visible dit auxochrome.

En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion [25,26].

4.2. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : naturels et synthétiques.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus. Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène. En plus de la classification des colorants selon leur origine (naturels ou synthétiques), les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leurs structures chimiques. La classification chimique est généralement faite en fonction de noyau du composé. Parmi les groupes de colorant les plus importants sont les colorants azotiques, qui comprennent le jaune et le rouge ; les colorants triphénylméthanes, qui comprennent le magenta (rouge violacé), le violet de méthyle et l'indigo qui est un colorant présent dans la nature.

La classification selon leurs applications est beaucoup plus complexe. Différents types de tissus peuvent être colorés avec différents types de colorants mais il est essentiel de connaître

la nature du textile utilisé. Les colorants acides (anionique), basiques (cationique), réactifs, dispersés, etc... sont utilisés dans beaucoup de textiles.

4.2.1. Colorants acides (anioniques)

Comme son nom l'indique, ces colorants sont appliqués sur le tissu dans une solution acide [27-28]. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Dans leur utilisation, les colorants acides sont classés par leur comportement de teinture et de solidité au mouillé plutôt que de leur composition chimique. Ces colorants acides peuvent être utilisés dans les fibres protéiques comme la laine, la soie.

4.2.2. Colorants basiques (cationiques)

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

4.2.3. Colorants réactifs

Les colorants réactifs forment une liaison covalente entre la fibre et la molécule de colorant. Ils sont solubles dans l'eau et ils ont une très haute résistance au lavage et un taux modéré de diffusion avec une luminosité élevée. Ils sont utilisés principalement comme colorant pour coton dans les vêtements de loisirs sur les fibres cellulosiques, protéiques et de polyamide, mais ils conviennent également pour le nylon et la laine.

4.2.4. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

En plus de ces colorants cités, il existe d'autres tels que : azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques [29,30].

5. les interactions électrostatiques

5.1. Historique

L'électrostatique est la branche de la physique qui étudie les phénomènes créés par des charges électriques statiques pour l'observateur. Les lois obtenues peuvent se généraliser à des systèmes variables (quasi-électrostatique) pourvu que la distribution des charges puisse être

considérée comme en équilibre à chaque instant. Ainsi le condensateur dans un circuit électrique est encore correctement décrit par ces mêmes lois même s'il fonctionne à de très hautes fréquences.

Depuis l'Antiquité il est connu que certains matériaux, dont, l'ambre attirent des objets de petite taille après avoir été frottée. Le mot grec pour ambre, ἤλεκτρον (électron), a donné son nom à de nombreux domaines scientifiques. L'électrostatique décrit notamment les forces qu'exercent les charges électriques entre elles : il s'agit de la loi de coulomb. Cette loi énonce que la force F créée par une charge Q sur une autre charge q est proportionnelle au produit de ces deux charges et est inversement proportionnelle au carré de la distance les séparant.

Bien qu'elles semblent, à notre échelle, relativement faibles, les forces d'origine électrostatique sont extraordinairement puissantes. Entre des charges électriques élémentaires (principalement les protons et les électrons), elles sont supérieures de 40 ordres de grandeur à la force de gravitation. Si elles nous semblent si faibles, c'est justement parce qu'à cause même de l'intensité de ces forces, les charges positives et négatives sont forcées d'être quasi exactement à l'équilibre et que les forces d'attraction et de répulsion s'annulent à l'échelle macroscopique. En réalité, pour comprendre leur force réelle, il faut réaliser que ce sont elles qui font que des objets solides ne s'interpénètrent pas et qui font la cohésion des matériaux les plus durs. Si on réussissait à éliminer, ne serait-ce que la dernière couche d'électrons des atomes, la matière ne se désintégrerait rien que par les forces de répulsion qui apparaîtraient entre les noyaux.

5.2. La liaison hydrogène

Liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygéné, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de Van der Waals.

On pensait à l'origine que l'électron de l'atome d'hydrogène était partagé entre les molécules liées [31], et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90 % électrostatique [32]. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- Le donneur possédant une case quantique vide est composé d'un composé à H acide, c'est-à-dire un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (comme dans les amines, alcools, thiols).
- L'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur d'un doublet non liant.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 0,25 nm.

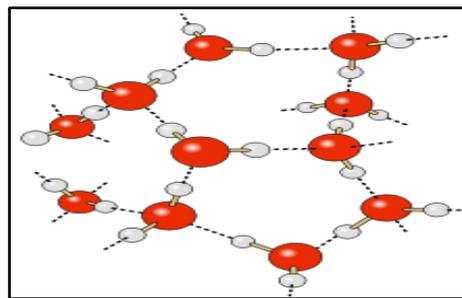


Figure 5. Liaison hydrogéné entre les molécules d'eau.

5.3. Force de van der Waals

Les forces de van der Waals correspondent à une interaction électrique d'intensité faible ayant lieu à courtes distances entre atomes et/ou molécules. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), prix Nobel de physique en 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873 permettant d'aller au delà de la description simpliste du gaz parfait.

Les forces de Van der Waals ont différentes origines et peuvent être décomposées en trois termes différents qui correspondent à des interactions électriques différentes entre atomes et/ou molécules. La caractéristique commune de ces trois termes est que leur énergie est proportionnelle à $-1/r^6$.

$$E_{VdW} = E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London} \propto -\frac{1}{r^6}$$

Par conséquent, on en déduit que les forces de Van der Waals sont proportionnelles à $1/r^7$ ce qui montre bien qu'elles correspondent à des interactions à courtes distances [33,34].

5.4. Liaison ionique

La liaison ionique est une liaison covalente met en jeu des atomes d'électronégativités très différentes, on pourrait s'attendre à ce que, par le biais d'un décalage important des barycentres des charges, la molécule se scinde en deux ions reliés par une liaison ionique. En réalité cette situation n'est jamais observée: le moment dipolaire de la molécule est toujours différente (en fait, inférieure) du moment dipolaire de la molécule si elle était maintenue par une liaison ionique. L'écart entre le moment dipolaire "idéal" (comme si la liaison était ionique) avec le moment dipolaire réel de la liaison covalente introduit la notion de polarité partielle, ou "pourcentage ionique"[35].

5.5. Liaison halogène

Une liaison halogène (XB) est une interaction électrostatique entre un halogène appauvri en électrons (polarisé δ^+), c'est-à-dire un acide de Lewis, et une base de Lewis (polarisée δ^-). L'appellation liaison halogène est introduite pour faire le parallèle avec la liaison hydrogène. Par ailleurs, les halogènes sont aussi connus pour former des covalentes avec les autres atomes comme le carbone, l'azote, l'oxygène, etc. Une liaison halogène (interaction halogène) fait essentiellement référence à une interaction non covalente où l'atome d'halogène agit comme entité électrophile. La liaison halogène est liée à la présence d'un trou sigma sur l'axe carbone-halogène due à la polarisabilité des atomes d'halogènes, en particulier l'iode et le brome [36].

Références bibliographiques

- [1]. mémoire Hamel soumia master en chimie 2016 Université de Tlemcen.
- [2]. M. hadji, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2014.
- [3]. D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, 2001.
- [4]. P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, 2005.
- [5]. G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris, 2000.
- [6]. "Différents types de matières plastiques
[http// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [7]. "Aucun titre de diapositive "
[http://:www.civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6](http://www.civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6).
- [8]. M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [9]. Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [10]. Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, 2007.
première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [11]. Pr .J .tecomt - beckres ; physique des matériaux, distinction des polymères.
- [12]. mémoire Bouzid Soumia master en chimie 2016.
- [13]. J.P.Mercier , E . Mréchal ; chimie des polymères presse polytechniques ; universitaires romandes, 1996 .
- [14]. F. Bordi, G. Paradossi, C. Rinaldi, B. Ruzicka, Chemical and physical hydrogels: two casesystems studied by quasi elastic light scattering, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 2002, 304, 119.
- [15]. Nakajima, T. et al. True Chemical Structure of Double Network Hydrogels. Macromolecules 42, 2184– 2189 (2009).
- [16]. Rubinstein, M. & Dobrynin, A. V. Associations leading to formation of reversible networks and gels. Current Opinion in Colloid & Interface Science 4, 83–87 (1999).

- [17]. Ilmain, F., Tanaka, T. & Kokufuta, E. Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen-Bonding. *Nature* 349, 400–401 (1991).
- [18]. Guo, M. et al. Tough Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogels with Hydrogen-Bonding Network Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 136, 6969–6977 (2014)
- [19]. Miquelard-Garnier, G., Demoures, S., Creton, C. & Hourdet, D. Synthesis and Rheological Behavior of New Hydrophobically Modified Hydrogels with Tunable Properties. *Macromolecules* 39, 8128–8139 (2006).
- [20]. Durchschlag, H. & Zipper, P. in *Ultracentrifugation* (ed. Lechner, M. D.) 94, 20–39 (Dr Dietrich Steinkopff Verlag, 1994).
- [21]. Ikkai, F. & Shibayama, M. Inhomogeneity control in polymer gels. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* 43, 617–628 (2005).
- [22]. Shibayama, M. & Norisuye, T. Gel formation analyses by dynamic light scattering. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 75, 641–659 (2002).
- [23]. Shibayama, M. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199, 1–30 (1998).
- [24]. Durmaz, S. & Okay, O. Inhomogeneities in poly(acrylamide) gels: position-dependent elastic modulus measurements. *Polymer Bulletin* 46, 409–418 (2001).
- [25]. G. Canguilhem, « Idéologie et rationalité dans l’histoire des sciences de la vie », Librairie philosophique J. Vrin, printed in France,(2000).
- [26]. R. Singh, « Synthetic dyes », first edition, (2002).
- [27]. mémoire zeggai Nouh master en chimie 2014 Université de Tlemcen.
- [28]. E. Thorpe, S. Thorpe, T. Edgar, « The Pearson CSAT Manual 2011 ». Copyright (2011) Dorling Kindersley (India) Pvt. Ltd.
- [29]. J.F. Fowler, A. Alexander, « Fisher’s contact dermatitis 6 ». Rietschel, Fowler.(2008) BC DeckerInc (d1).
- [30]. N. Barka, Thèse de doctorat de l’Université d’Ibn Zohr, (2008).
- [31]. Alain Gerschel, *Liaisons intermoléculaires : Les forces en jeu dans la matière condensée*, Paris, EDP Sciences, 2012, 2^e éd., 288 p. (ISBN 9782759802784, lire en ligne [archive]), p. 12.
- [32]. T.W. Martin et Zygmunt S. Derewenda, « The name is bond — H bond », *Nature Structural Biology*, vol. 6, n^o 5, mai 1999, p. 403-406 (DOI 10.1038/8195, lire en ligne [archive]).

- [33]. J.N.Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, 2e édition, Londres, 1997.
- [34]. Frédéric Elie, aout 2004-[http : // fred.elie.free.fr](http://fred.elie.free.fr).
- [35]. Le collage : un moyen ancestral, moderne et durable d'assemblage (Article).
- [36]. P.A. Kollman et L.C. Allen, « Theory of the Hydrogen Bond », *Chem. Rev.*, vol. 72, n° 3, 1972, p. 283-303.

Chapitre II

Caractérisation des colorants : le rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène

1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Ultraviolet-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, leur principe et leur applications, on présente également une caractérisation des colorants, le rose de Bengale, l'éosine Y et le bleu de Méthylène par les deux techniques précédentes. Nous étudions les spectres d'absorbances pour les solutions colorées pour voir la variation de l'absorbance en fonction de la concentration, cela nous permet de déduire le coefficient d'absorption molaire ϵ , ensuite nous avons analysé les spectres infra-rouge des colorants, nous avons obtenu les différents groupements chimiques des molécules du colorants.

2. Techniques utilisées

2.1. La spectroscopie d'absorption UV –visible

La spectroscopie d'absorption UV –visible est l'une des méthodes les plus utilisées de l'analyse quantitative dans divers domaines tels que : la physique, la chimie, la biochimie [1]. La spectroscopie UV visible correspond à l'excitation des électrons de valence soumis à des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm [(200nm-400nm) : domaine de l'ultraviolet, (400-800nm) : domaine du visible] [2-3], L'absorption conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre. Chaque orbital, correspondant à un niveau d'énergie du doublet d'électrons [4].

Le spectre obtenu ne permet généralement pas l'identification d'un produit précis, mais plutôt celle de son groupement chromophore [5].

En revanche, ces techniques sont couramment employées en vue d'une analyse quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert.

2.1.1. Principe

Le principe de la spectroscopie d'absorption UV visible, repose sur des transitions électroniques ; i.e. Le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions Ultra-violet (200-400 nm) et visible (400-800 nm) [6].

En spectrophotométrie UV-Visible, on a toujours besoin d'une référence. Les mesures se font par comparaison entre l'échantillon à caractériser et la référence.

La spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement indiquée pour les substances colorées absorbant la lumière à des longueurs d'ondes caractéristiques sachant que la quantité de la lumière absorbée par l'échantillon analysé dépend de la concentration du colorant [7].

Le principe peut être décrit comme suite : l'absorption de photons à une longueur d'onde donnée est mesurée par le rapport de l'intensité I du faisceau transmis au travers de l'échantillon sur l'intensité I_0 de référence du même faisceau transmis au travers du solvant de référence. Ce rapport est appelé transmittance T ($T = I / I_0$) [8].

L'absorbance A est définie comme suit : $A = -\log(I / I_0)$. Il est donc possible pour un échantillon donné, de tracer le graphique des absorbances en fonction de la longueur d'onde.

2.1.2. Loi de Beer-Lambert

Soit un rayon lumineux traversant une solution absorbante de concentration C et de trajet optique égal à L , si I_0 est l'intensité du rayon lumineux à l'entrée de la solution et I son intensité à la sortie, alors :

$$A = D.O = \log(I_0 / I) = \epsilon l C$$

Où' A : est l'absorbance.

$D.O$: la densité optique.

I_0 : l'intensité lumineuse incidente.

I : l'intensité lumineuse transmise.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L : l'épaisseur traversée en cm.

C : la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2. La spectroscopie infrarouge FTIR

2.2.1. Principe

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation des polymères.

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5-25 micromètres) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, celle-ci dépend également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité (dipôles) des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [9] :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

3. Caractérisation des colorants

3.1. Cas du rose Bengale

3.1.1. Définition

Le Rose Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro - 2'- 4'- 5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les gouttes pour les yeux pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et d'identifier ainsi des dommages à l'œil. La tâche est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte. Une forme de rose Bengale est également à l'étude pour le traitement de certains cancers et des affections de la peau. Une formulation connue sous le nom de PV-10, est actuellement en cours d'essais cliniques pour le mélanome et le cancer du sein. Un médicament basé sur le rose Bengale pour le traitement de l'eczéma et le psoriasis, ce médicament, PH-10, est également en essais cliniques.

Le rose de Bengale est également utilisé dans la chimie de synthèse pour générer de l'oxygène singlet ou l'oxygène triplet. L'oxygène singlet peut ensuite subir une série de réactions utiles, en particulier [2 + 2] cycloadditions avec des alcènes et des systèmes similaires [10].

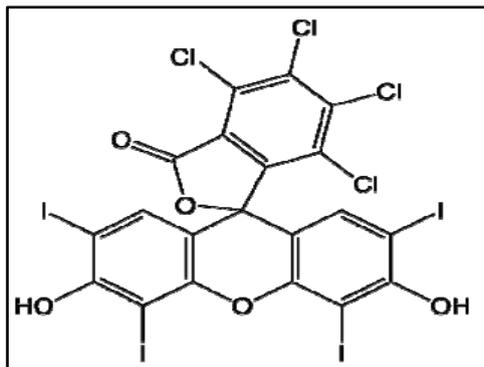


Figure 1. Structure chimique du rose Bengale.

3.1.2. Etude d'absorption

On dissout 6,4 mg du rose Bengale dans 100 ml de l'eau distillée, on obtient une solution homogène de couleur rose. Nous faisons par la suite la dilution jusqu'aux : 200, 300, 400 et 500mL, nous obtenons ainsi cinq solutions de différentes concentrations.

Pour étudier l'absorbance de chaque solution, nous prenons une petite quantité de la solution colorée par la pipette pasteur et on ajoute cette quantité dans la cuve, ensuite l'analyse de la solution s'effectue par le spectrophotomètre UV visible, ainsi on obtient le spectre de transition électronique, l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. C'est la même chose pour les autres colorants. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 :

C (mg/ml)	0,064	0,032	0,021	0,016	0,0128
Absorbance(%)	3,1423	1,8703	1,275	0,9976	0,7879

Tableau 1. Absorbance du rose Bengale pour différentes valeurs de concentrations massiques.

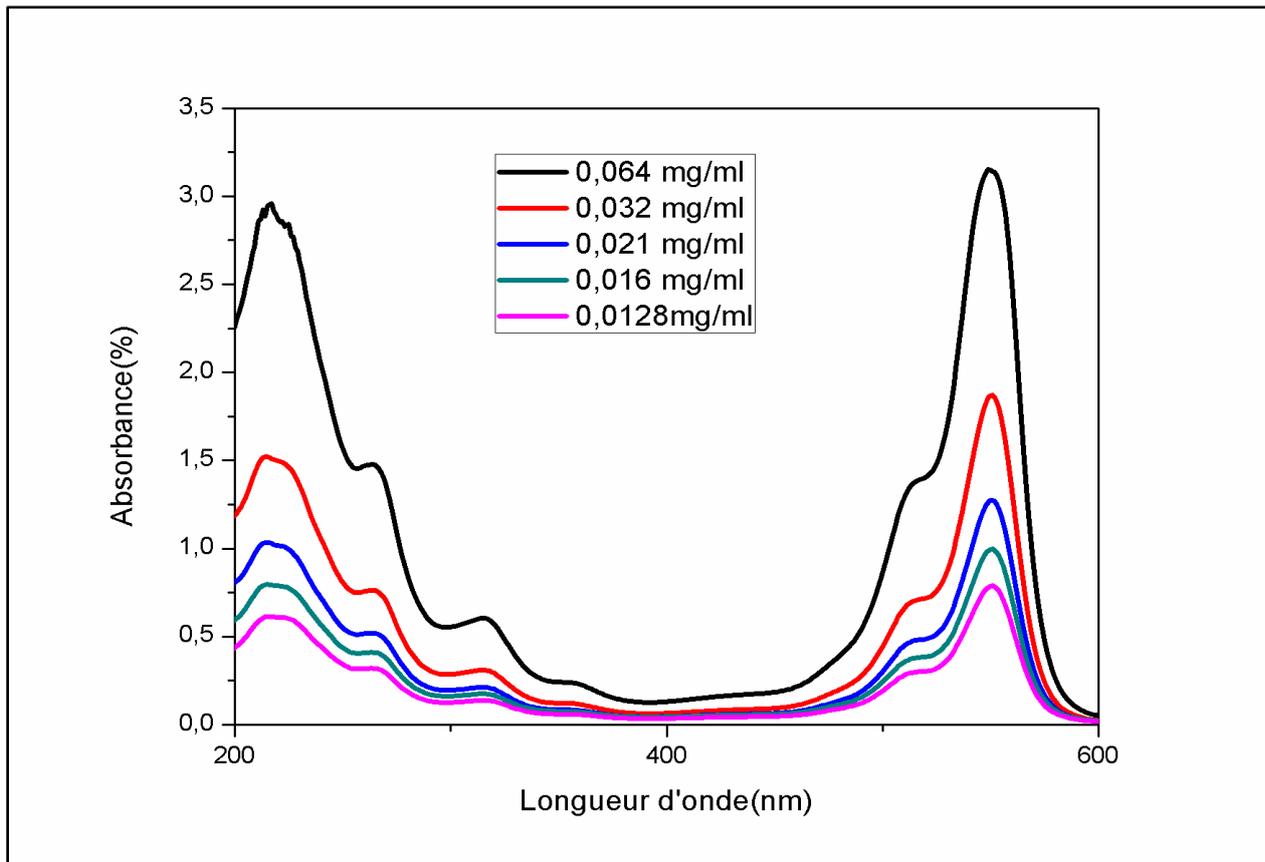


Figure 2. Spectre d'absorption du rose Bengale en différentes concentrations.

Interprétation

Dans la figure 2. Le spectre est divisé en deux parties : une partie visible de [400,600] nm ou le rose Bengale présente 2 bandes caractéristiques, la bande à 551 nm est la plus intense de type $n \rightarrow \pi^*$, Cette dernière est responsable de la coloration rose. Dans la partie UV proche le rose Bengale présente 4 bandes situées à [217.30, 267.53, 314.50, 360.55] nm, la plus intense est à 217.30 nm de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Intensité	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transition	chromophore
Faible	10-100	$n \Rightarrow \pi^*$	$C = O$
moyenne	1000-1000	$\pi \Rightarrow \pi^*$	hydrocarbures aromatiques
Forte	10000-20000	$n \Rightarrow \pi^*$ $\pi \Rightarrow \pi^*$	Systemes conjugués simples : Diènes, cétone α - β insaturés, Hydrocarbures aromatiques substitués
très forte	> 20000	$n \Rightarrow \pi^*$ $\pi \Rightarrow \pi^*$	Systemes conjugués multiples, Hydrocarbures aromatiques substitués

Tableau 2. L'intensité et Absorption des différentes transitions électroniques.

L'absorbance augmente linéairement avec la concentration. La courbe d'étalonnage sur la figure 3. Permet de déduire le coefficient d'absorption molaire du rose Bengale.

$\epsilon_{RB} = A/CL = 59,05796 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ (La longueur de la cuve UV en quartz utilisée est de 1 cm).

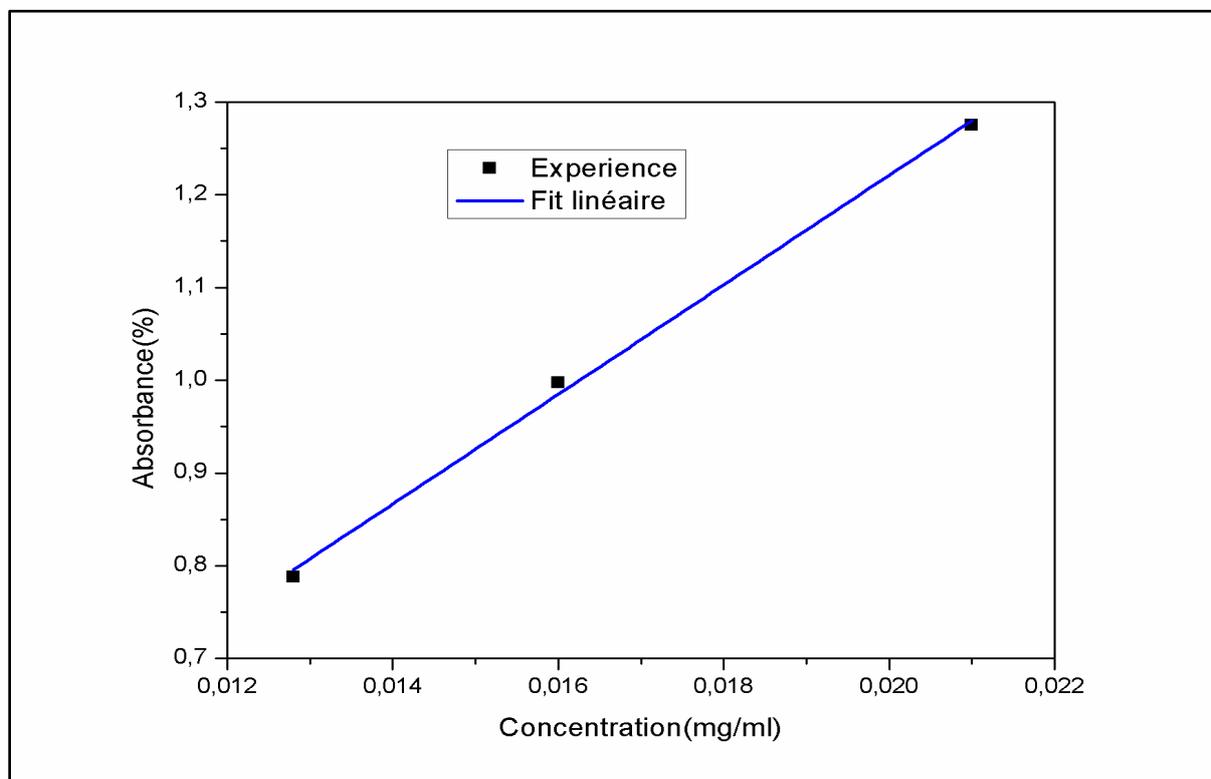


Figure 3. Courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

L'étude par La spectroscopie infrarouge FTIR montre le spectre sur la figure 4.

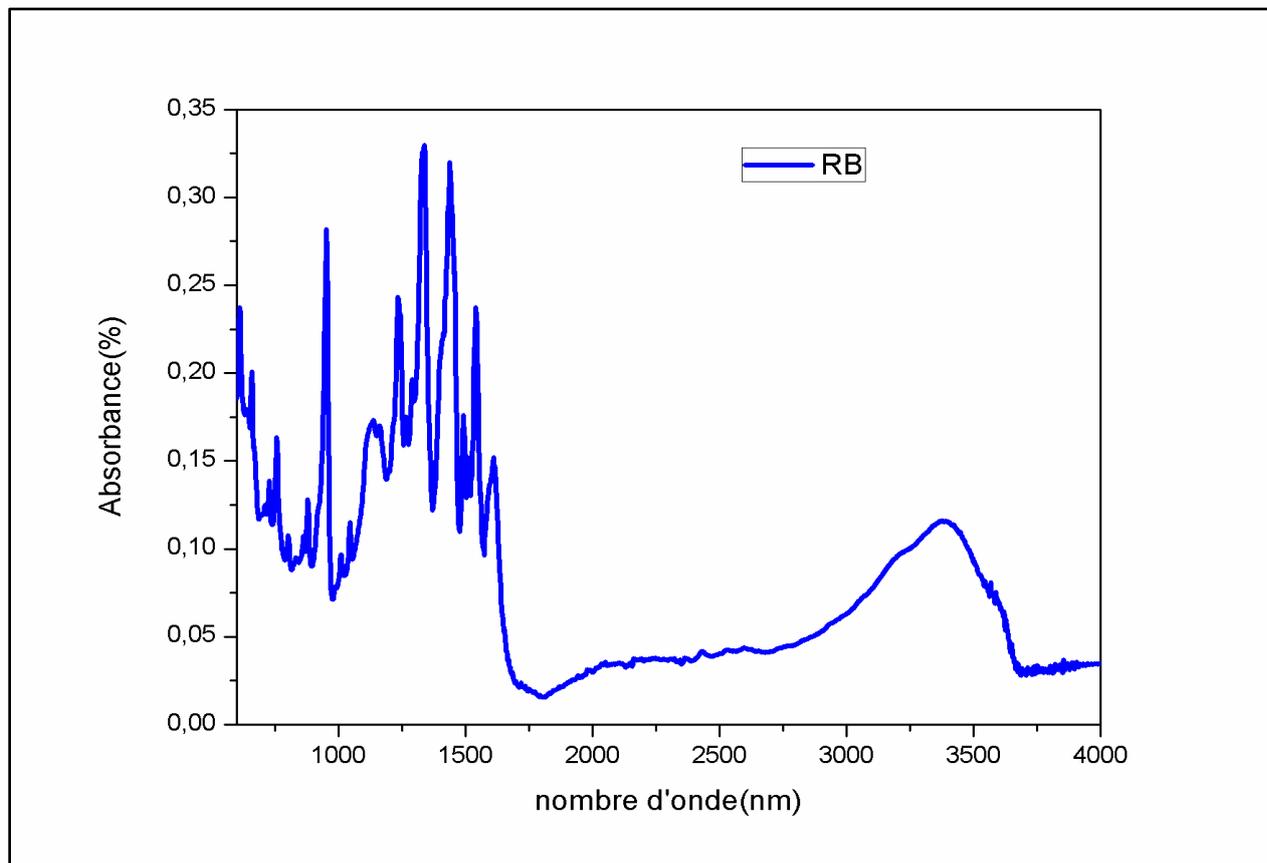


Figure 4. Spectre infrarouge du rose Bengale.

Interprétation :

D'après le spectre infrarouge du rose Bengale (voir figure 4.), on peut faire l'attribution des principaux suivants :

1236 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-O des acides.

1334 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-NO₂ des Groupement nitro (aromatique).

1535 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-NO₂ des Groupement nitro (aromatique).

1600 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-C des Groupement aromatique.

3.2. Cas de l'éosine Y

3.2.1. Définition

L'éosine Y (sel de potassium ou de sodium de 2, 4, 5,7, tetrabromofluoresceine), est un colorant de type Xanthène, acide de couleur rose, soluble dans l'eau.

L'éosine y est un colorant hétérocyclique contenant des atomes de Brome, l'éosine Y est largement utilisée dans les industries, de l'impression, de teinture, du cuir est un pigment fluorexent, etc. [11-12].

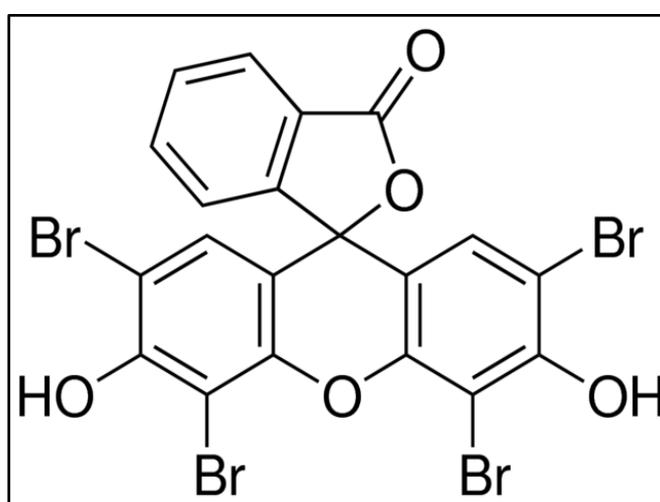


Figure 5. Structure chimique de l'éosine Y.

3.2.2. Etude d'absorption

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 :

C (mg/ml)	0,064	0,032	0,021	0,016	0,0128
L'absorbance(%)	2,959	2,731	2,1042	1,6274	1,3209

Tableau 3. Absorbance du l'éosine Y pour différentes valeurs de concentrations massiques.

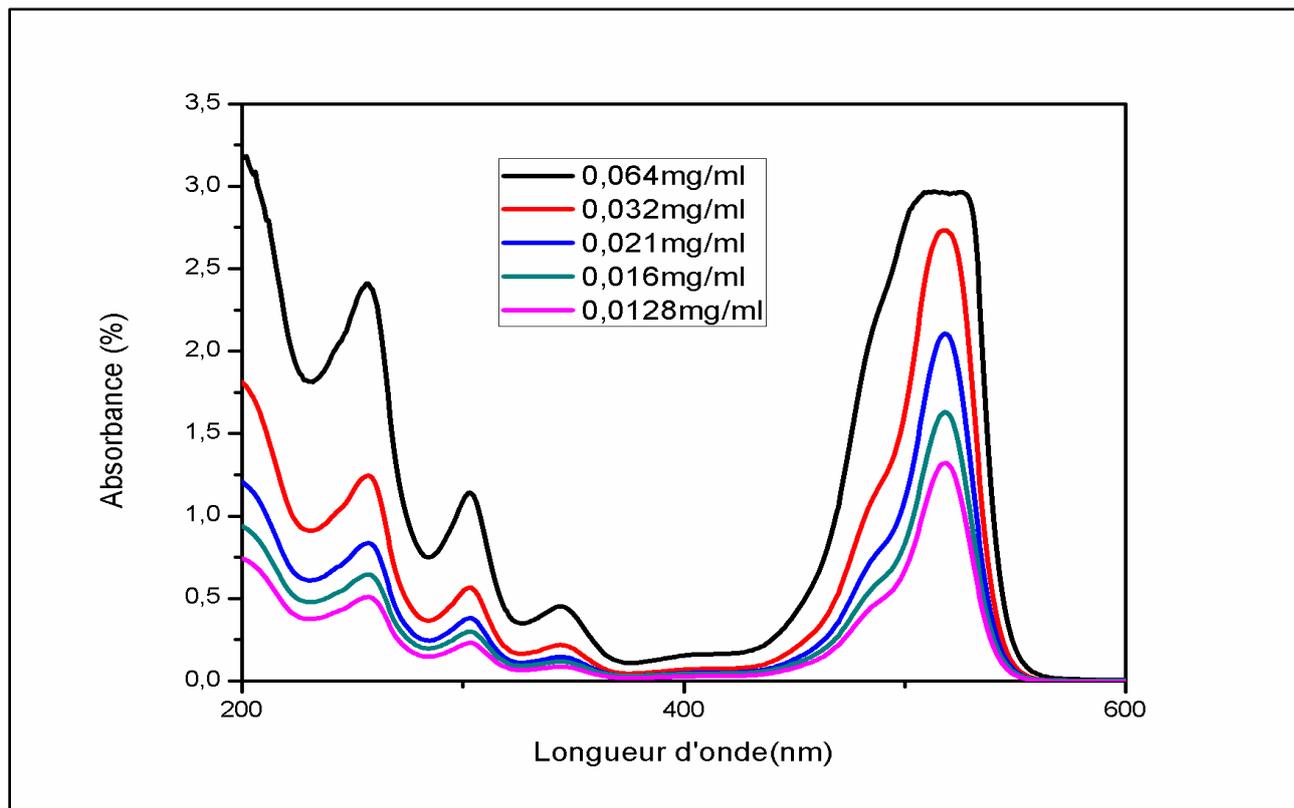


Figure 6. Spectre d'absorption de l'éosine Y pour différentes concentrations.

Dans la figure 6. Le spectre est divisé en deux parties : une partie visible de [400,600] nm où l'éosine Y présente 3 bandes caractéristiques, la bande à 519 nm est la plus intense de type $n \rightarrow \pi^*$, Cette dernière est responsable de la coloration orange. Dans la partie UV proche l'éosine Y présente 3 bandes situées à [256.09, 304.15, 345.95] nm, la plus intense est à 256.09 nm de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'absorbance augmente linéairement avec la concentration. La courbe d'étalonnage sur la figure 7. permet de déduire le coefficient d'absorption molaire de l'éosine Y.

$\epsilon_{EY} = A/CL = 95,50995 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ (La longueur de la cuve UV en quartz utilisée est de 1 cm).

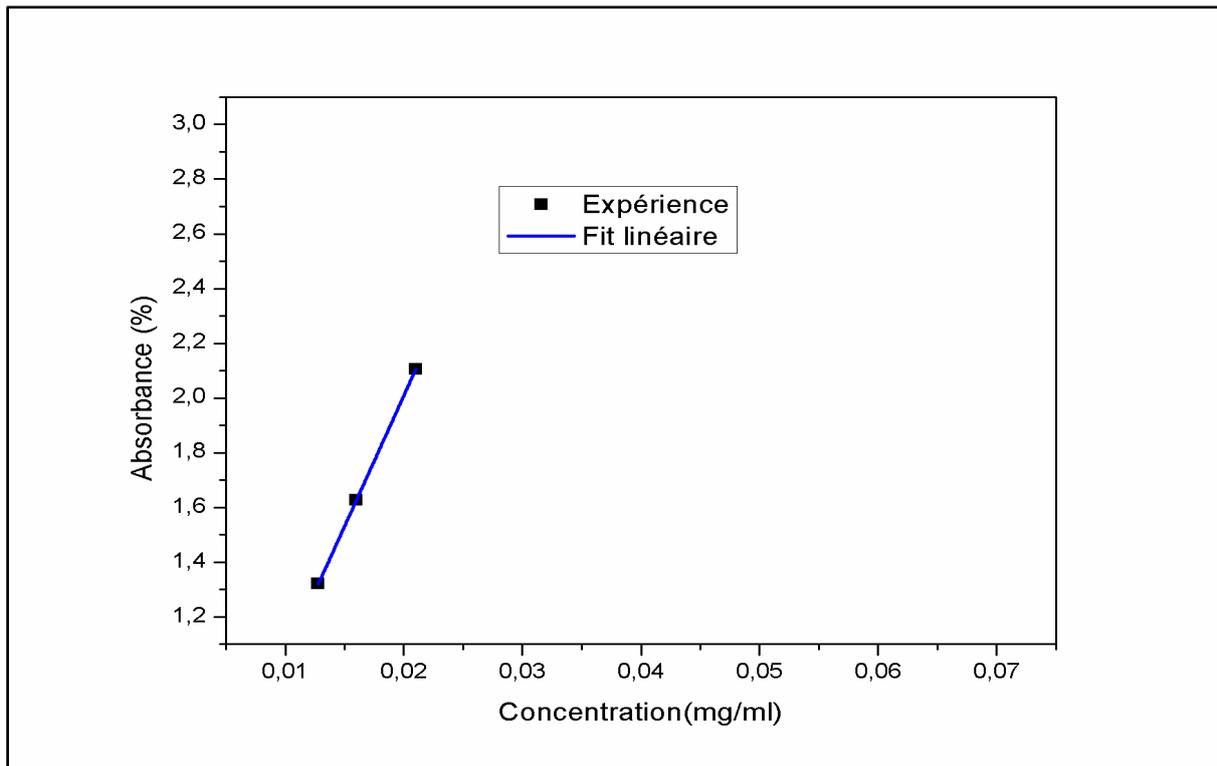


Figure 7. Courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

L'étude par La spectroscopie infrarouge FTIR montre le spectre sur la figure 8.

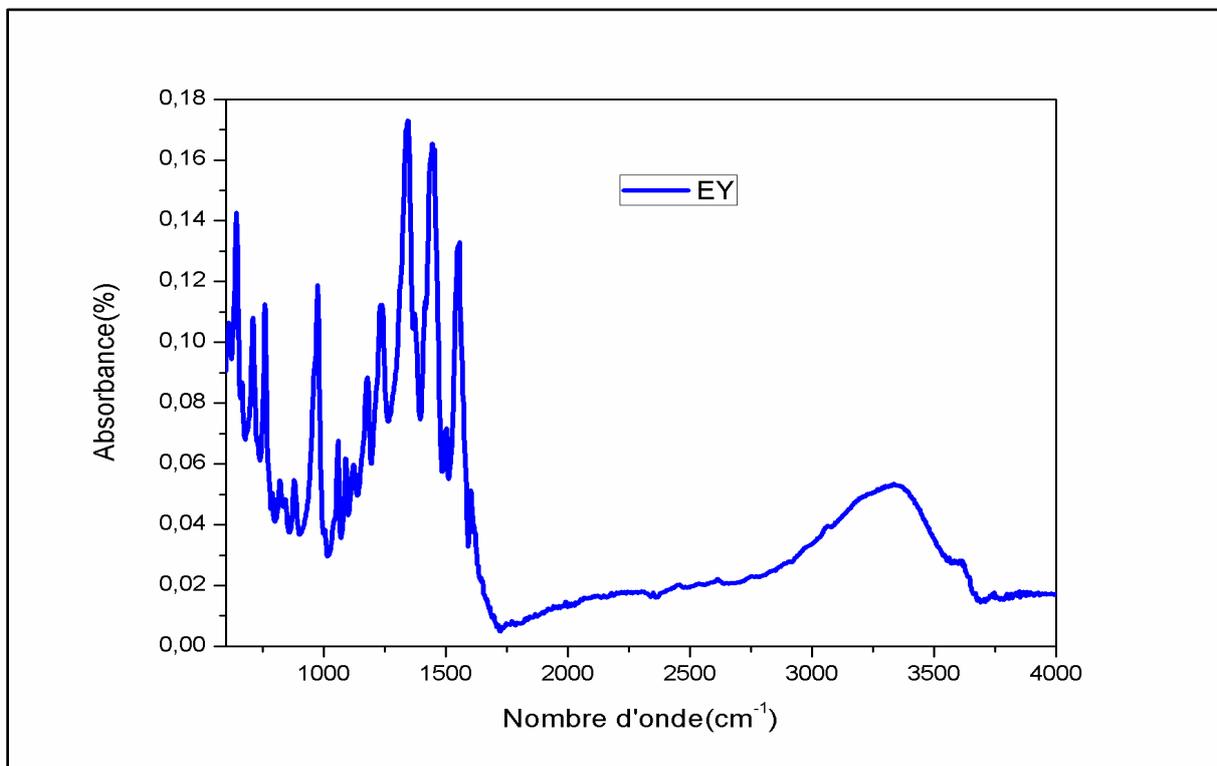


Figure 8. Spectre infrarouge du l'éosine Y.

Interprétation

D'après le spectre infrarouge du L'éosine Y on peut faire l'attribution des principaux suivants :

1235 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-O des acides et des Esters.

1333 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-N des Amines aromatique.

1450 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-C des aromatique.

1555 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-NO₂ des Groupement nitro(aliphatique) .

3341 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison O-H assoc des Alcools et phénols.

3.3. Cas du Bleu de méthylène

3.3.1. Définition

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876 [13]. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune.

En tant que médicament, il est inscrit sur la liste modèle [14] de l'OMS des médicaments essentiels comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie lorsque le taux de méthémoglobine dépasse 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré une oxygénothérapie ; il était auparavant utilisé en cas d'intoxication au cyanure ou d'infection urinaire, mais cet usage n'est plus recommandé. Il est généralement administré par injection intraveineuse. Les effets indésirables les plus courants sont les céphalées, les vomissements, la confusion, la dyspnée et l'hypertension artérielle. On peut observer plus rarement un syndrome sérotoninergique, une hémolyse ou une allergie.

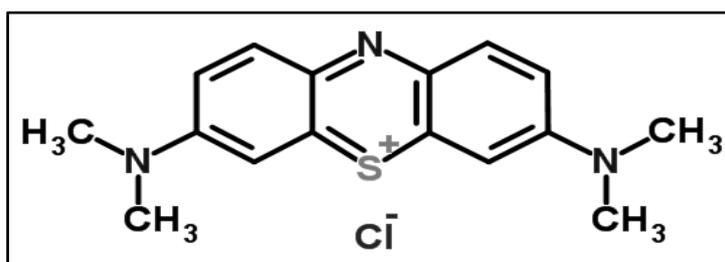


Figure 9. Structure chimique du bleu de méthylène.

3.3.2. Etude d'absorption

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4:

C(mg/ml)	0,064	0,032	0,021	0,016	0,0128
Absorbance	3,5693	3,2129	2,6496	2,1498	1,7951

Tableau 4. Absorbance du Bleu de méthylène pour différentes valeurs de concentrations massiques.

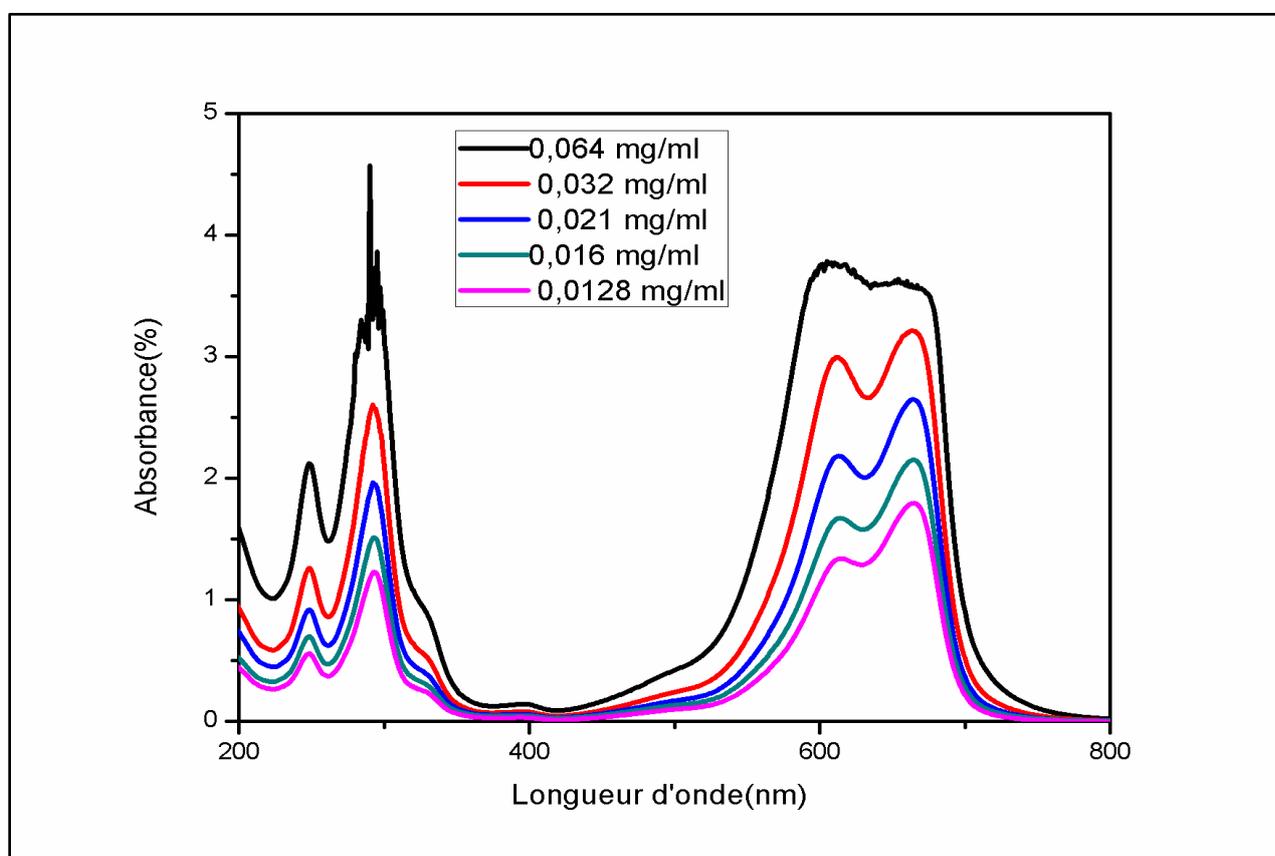


Figure 10. Spectre d'absorption du bleu de méthylène pour différentes concentrations.

Dans la Figure10. Le spectre est divisé entre deux partie : une partie visible de [400,800] nm ou le Blue Méthylène de présente 2bandes caractéristique, la bande à 664 nm est la plus intense de type $n \rightarrow \pi^*$, Cette dernière est responsable de la coloration Blue. Dans la partie UV proche le Blue de Méthylène présente 4 bandes situées à [247.88, 293.39, 329.50, 395.50] nm, la plus intense est à 293,39 de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'absorbance augmente linéairement avec la concentration. La courbe d'étalonnage sur la figure 11. permet de déduire le coefficient d'absorption molaire du Blue de méthylène ».

$\epsilon_{BM}=A/CL=103,83431\text{ml cm}^{-1}\text{mg}^{-1}$ (La longueur de la cuve UV en quartz utilisée est de 1 cm).

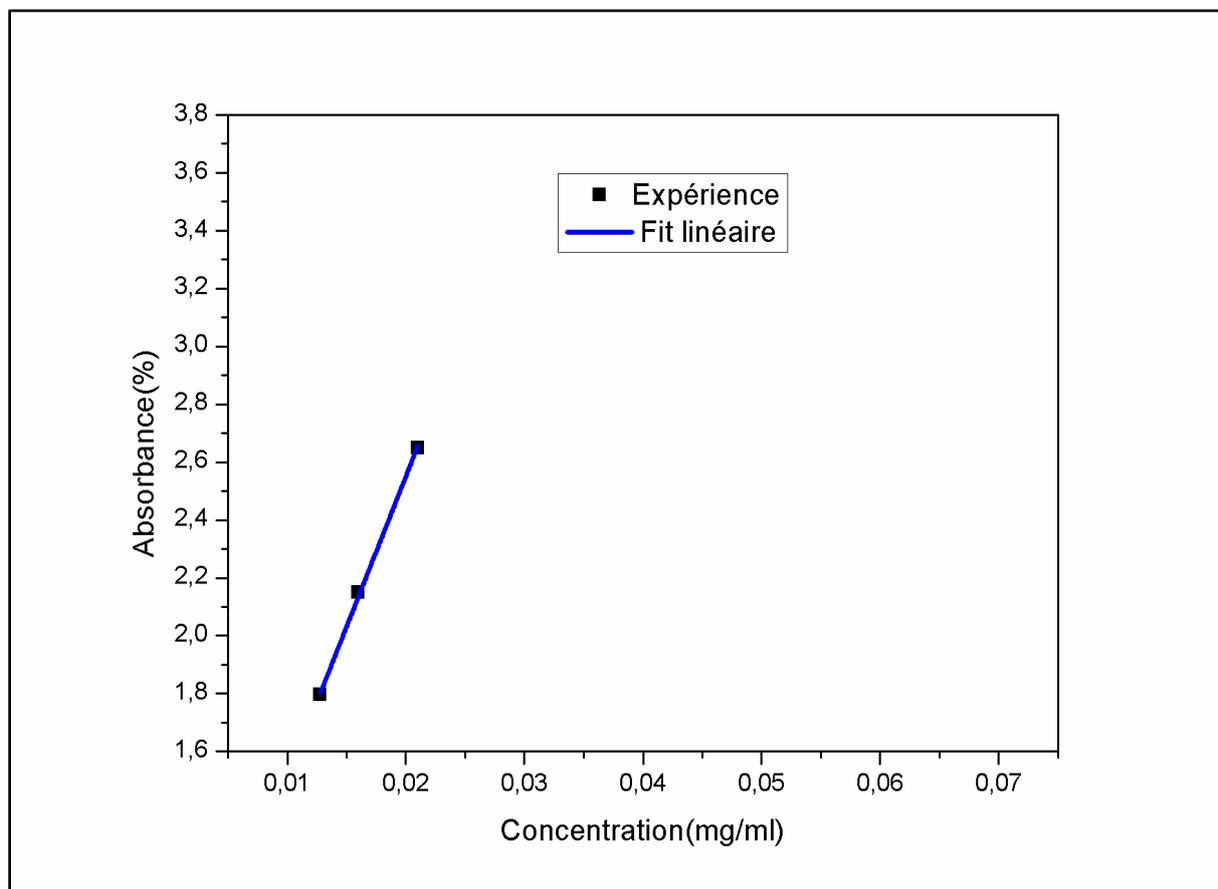


Figure 11. Courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

L'étude par La spectroscopie infrarouge FTIR montre le spectre sur la Figure 12.

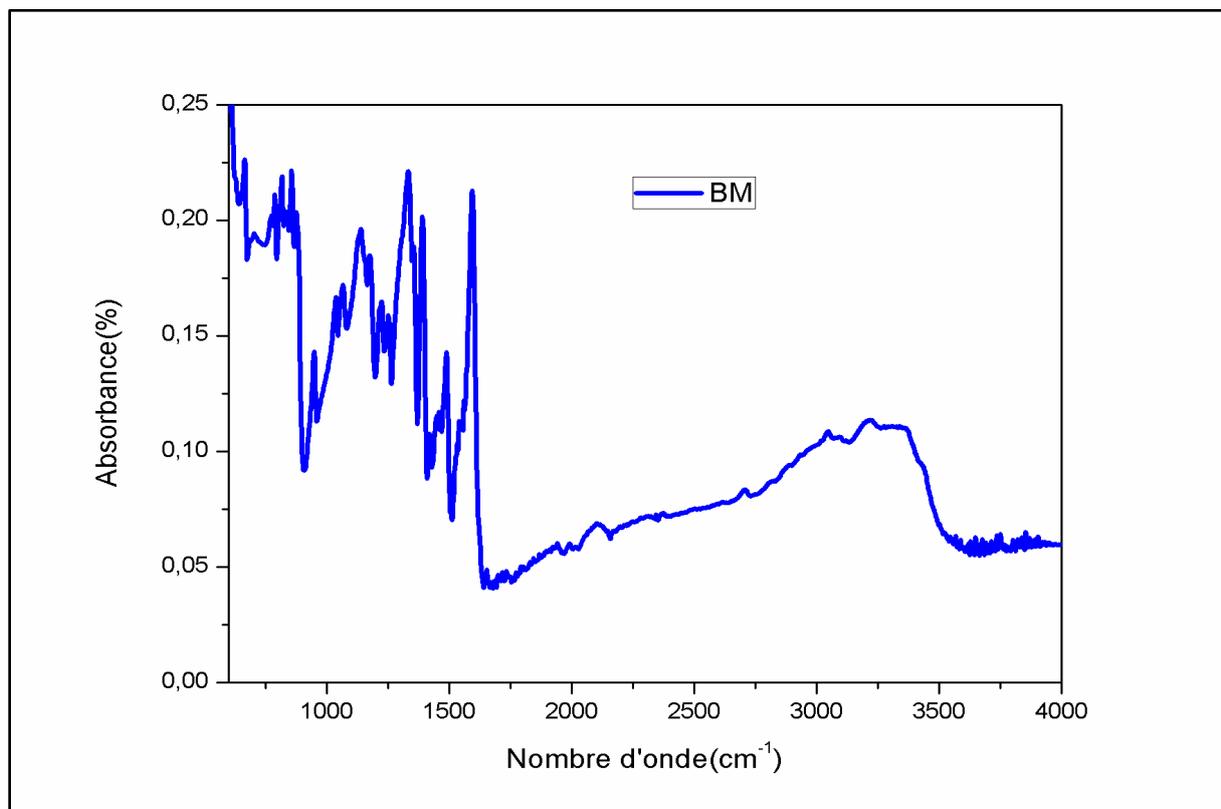


Figure 12.Spectre infrarouge du Bleu de méthylène.

Interprétation

1328cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-NO₂ des Groupement nitro (aromatique)

1600 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C =C des aromatique

3059 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C—H des aromatique

3210 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison O—H des assoc Alcools et phénols

4. Conclusion

L'étude des spectres d'absorption UV-Visible des molécules du rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène dans une solution aqueuse, nous a permis de conclure que ces ont, respectivement les absorbances maximales à 551 nm, 519 nm et 664 nm.

Nous avons établie aussi les courbes d'étalonnage qui nous permis de vérifier la loi de Beer Lambert, et de déduire le coefficient d'absorption molaire du rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène qui sont $\epsilon_{\text{RB}}=59,05796$, $\epsilon_{\text{EY}}=95,50995$, $\epsilon_{\text{BM}}=103,83431$. Cette étude nous permet de choisir la bonne concentration du polluant pour effectuer l'étude de la rétention dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1]. mémoire Yasmina – Bendahma thèse de doctorat en physique (2018), Université de Tlemcen.
- [2]. mémoire Hamel Soumia Master en Chimie 2016 Université de Tlemcen.
- [3]. N. Zeggai, mémoire de Master en chimie 2014, Université de Tlemcen.
- [4]. Christian, G.D., (1994). Analytic Chemistry, 5th edition. Wiley and Sons, New York, 812p.
- [5]. Chabanel, liaison chimique et spectroscopie, éditions Ellipses, 1991.
- [6]. Messemche, " Etude qualitative et quantitative de l'absorption d'un colorant organique sur le charbon actif " Master en chimie. Université Med Khider Biskra, (2013).
- [7]. D. C-Herreillat, des expériences de la famille Acide-Base, 1ere Édition, De Boek, 2005.
- [8]. Anne Sophie Bernard et al. Techniques expérimentales en Chimie, Dunod, 2012.
- [9]. J.M.Hollas, Spectroscopie, Dunod, Paris, 2003.
- [10]. en.wikipedia.org/wiki/Rose_bengal, (mot clef: le Rose de bengal).
- [11]. A-V. Whitney et al. " An innovative surface- enhanced Raman spectroscopie (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs " journal of Raman spectroscopie .J.Raman spectrox .37 : 993-1002, (2006).
- [12]. Ansari R et al. " Removal of Eosine Y , an Anionic Dye , from Aqueous solutions Using conducting electro active polymers " , Iranion polymer journal 19(7) , 551,(2010).
- [13]. Iqbal Ahmad et Farrukh Aqil, *New Strategies Combating Bacterial Infection*, John Wiley & Sons, 2008, p. 91. (ISBN 9783527622948).
- [14]. « WHO Model List of Essential Medicines » [archive] [PDF], sur <http://www.who.int/>, mars 2017, révisée en août 2017 (consulté le 21 mai 2018).

Chapitre III

Etude de la rétention des colorants par un polymère hydrogel à base d'acrylamide et l'acide acrylique

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse des réseaux de polymères obtenus par la photo-polymérisation UV à partir des solutions réactives initiales, nous avons étudié deux systèmes, le premier système se compose de monomère acrylamide (AM), l'agent réticulant 1,6 Hexane-Diol—Di-Acrylate (HDDA), et le photo amorceur (Darocur 1173), dans le deuxième système nous ajoutons le monomère acide acrylique (AA) pour élaborer un copolymère avec de nouvelles propriétés différentes par rapport au premier système.

Nous avons étudié l'effet de la nature du colorant (rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène) sur la rétention de chaque système polymère et copolymère basés sur les monomères : acrylamide et acide acrylique, l'équilibre de gonflement a été aussi examiné.

La technique de la spectroscopie UV visible nous a permis de tester l'absorbance initiale et finale pour chaque cas. La meilleure rétention a été enregistrée pour le cas de copolymère/rose Bengale.

2. Produit chimique utilisés

Dans notre étude on a choisi les deux monomères monofonctionnel : Acrylamide (AM) et Acide acrylique (AA), l'agent réticulant est le monomère di-fonctionnel: le 1,6 Hexane-Diol—Di-Acrylate (HDDA).

Pour initier la réaction de photo-polymérisation radicalaire, nous avons utilisé: le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one (Darocur) comme un photo-initiateur, et le Rose de Bengale, Eosine Y, Blue de méthylène comme colorants.

Les deux tableaux présentent les formules chimiques de ces composés :

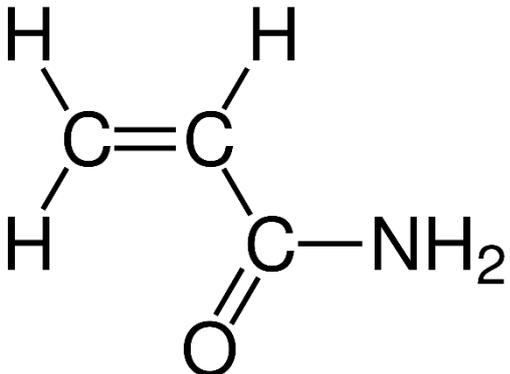
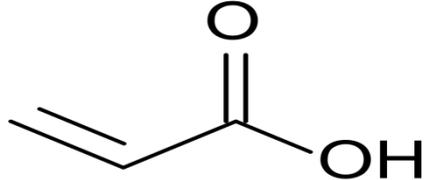
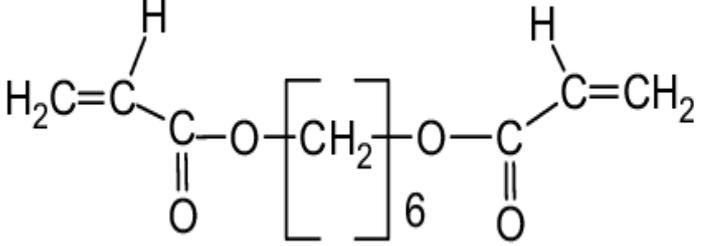
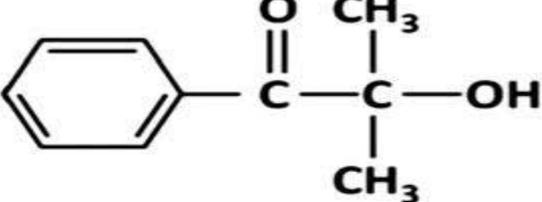
Composant	Structure chimique
Acrylamide (AM)	
Acide acrylique (AA)	
1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur)	 <p style="text-align: center;">DAROCUR 1173</p>

Tableau 1. La Structure chimique des composants utilisés.

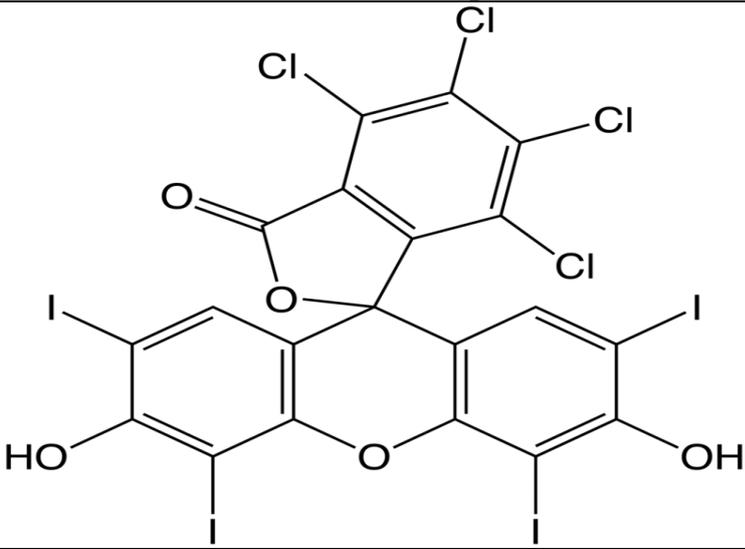
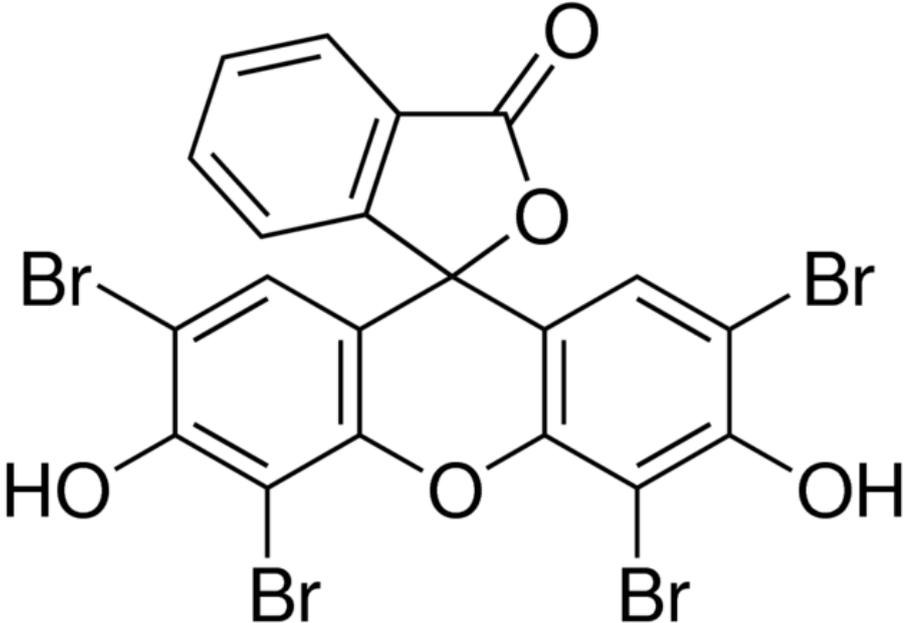
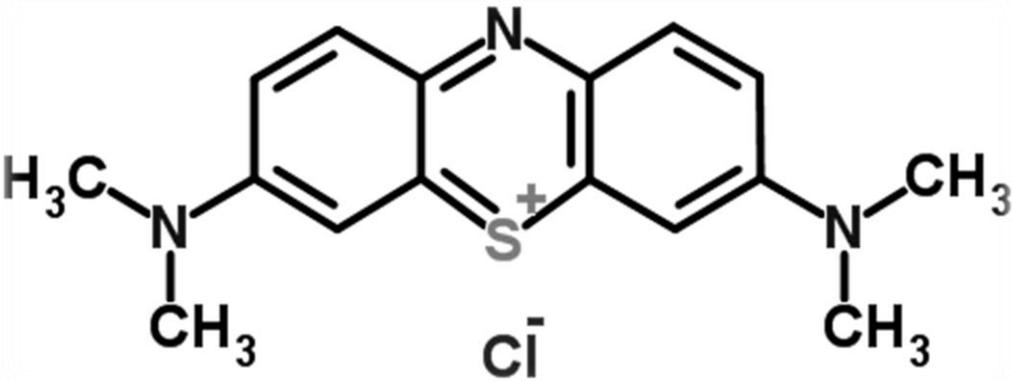
Composant	Structure Chimique
Rose Bengale	 <p>The chemical structure of Rose Bengal is a xanthene dye. It features a central xanthene ring system. The 3-position of the xanthene ring is substituted with a 2,4,6-trichlorophenyl group. The 7 and 8 positions are substituted with 2,4,6-triiodo-3,5-dihydroxyphenyl groups.</p>
Eosine Y	 <p>The chemical structure of Eosine Y is a xanthene dye. It features a central xanthene ring system. The 3-position of the xanthene ring is substituted with a 2-bromophenyl group. The 7 and 8 positions are substituted with 2,4,6-tribromo-3,5-dihydroxyphenyl groups.</p>
Blue de Méthylène	 <p>The chemical structure of Methylene Blue is a phenothiazine dye. It features a central phenothiazine ring system. The 5 and 10 positions are substituted with dimethylamino groups (-N(CH₃)₂). The sulfur atom in the ring is shown with a positive charge (S⁺) and is counterbalanced by a chloride ion (Cl⁻).</p>

Tableau 2. Structure chimique des colorants.

3. La photo- polymérisation

3.1. Définition

La photo-polymérisation ou bien la polymérisation photo-amorcée c'est la transformation d'un monomère en un polymère sous l'irradiation d'une source lumineuse. L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux. C'est dans le domaine du polymère que cette technologie, très flexible alliée a un cout d'exploitation relativement faible, a connu son développement industriel le plus important [1].

3.2.Principe

La lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique, c'est-à-dire un ensemble d'ondes électromagnétiques produites par la propagation de particules lumineuses, les photons [2]. Une radiation électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde exprimée en mètres (m) [3-4].

La réaction de photo-polymérisation repose sur le principe des polymérisations photo-amorcées, soit le passage d'un état de liquide visqueux à celui d'un gel élastique sous l'irradiation d'une source lumineuse (dans ce cas, le rayonnement ultra-violet) [3]. La réticulation par irradiation UV est basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire, initiée par du rayonnement UV de longueur d'onde spécifique en présence d'un photo-initiateur, le photo-initiateur (PA) absorbe la lumière UV et forme des radicaux libres (R^*). Ces radicaux se combinent avec les fonctions réactives (M) du monomère pour commencer la réaction de polymérisation (RM^*) et produire un polymère réticulé à haut poids moléculaire [5].

4.Etude expérimentale

4.1.Première Partie : étude du système composé de polyacrylamide /HDDA :

4.1.1. Préparation de la solution mère

On a dissous 20g de monomère acrylamide dans 150 ml de l'eau distillée, la solution a été agité pour 24 heures.

4.1.2. Préparation des solutions réactives

Solution1 :

Les produits réactifs	Le pourcentage (%)	La masse (g)
HDDA	1	0.0817
Darocur	0.5	0.0334
Solution Acrylamide	98.5	6.9680

Tableau 3. Le pourcentage et la masse des produits réactifs.

Solution 2 :

Les produits réactifs	Le pourcentage (%)	La masse (g)
HDDA	4	0.3641
Darocur	0.5	0.0447
Solution Acrylamide	95.5	6.6853

Tableau 4. Le pourcentage et la masse des produits réactifs.

Solution 3 :

Les produits réactifs	Le pourcentage (%)	La masse (g)
HDDA	7	0.6315
Darocur	0.5	0.0411
Solution Acrylamide	92.5	6.4970

Tableau 5. Le pourcentage et la masse des produits réactifs.

4.1.3. Elaboration des réseaux à base d'Acrylamide

Dans cette partie on présente la méthode de préparation de notre réseau polyacrylamide qui est obtenu par la photo-polymérisation UV à partir des solutions réactives initiales qui sont constituées d'un monomère, un agent réticulant et un photo-amorceur.

Nous avons utilisé des quantités variables d'agent réticulant HDDA, afin d'étudier l'influence de la densité du réseau de polymère sur le taux de gonflement.

La pesée des composants est faite dans une salle de très faible luminosité pour éviter le déclenchement de la polymérisation, dû à la lumière de la salle, puisque le «Darocur» est sensible à la lumière visible.

Les solutions préparées sont mises dans un agitateur mécanique pendant 24h afin d'être complètement homogènes. (Voire figure 1.)



Figure 1. Agitateur mécanique.

Après l'agitation, on met une quantité de 1.5 gramme de la solution préparée dans un moule en Téflon.



Figure2. Moule en téflon.

L'épaisseur du réseau doit être inférieure à 3mm pour que la réticulation soit homogène. En effet, la dose de rayonnement reçu par l'échantillon, dépend de son épaisseur, si l'échantillon à polymériser est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus importante que la partie inférieure, et donc le réseau obtenu ne sera pas réticulé d'une façon homogène [6].

Le moule en téflon est ensuite placé dans une enceinte en verre où il circule un flux d'azote car le milieu réactionnel doit être inerte à cause de la forte réactivité de l'oxygène présent dans l'air vis-à-vis des radicaux libres ($R\bullet$), puis on l'expose à une source d'irradiation UV de longueur d'onde spécifique.



Figure3. Dispositif de photo-polymérisation UV.

Le réseau obtenu est une pastille solide transparente. Les pastilles sont lavées, pour extraire les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagi et qui restent piégés à l'intérieur du réseau.

4.1.4. L'étude par FTIR de l'état initial et final

L'étude par la spectroscopie infrarouge de l'état initial et final donne les spectres infrarouges suivants :

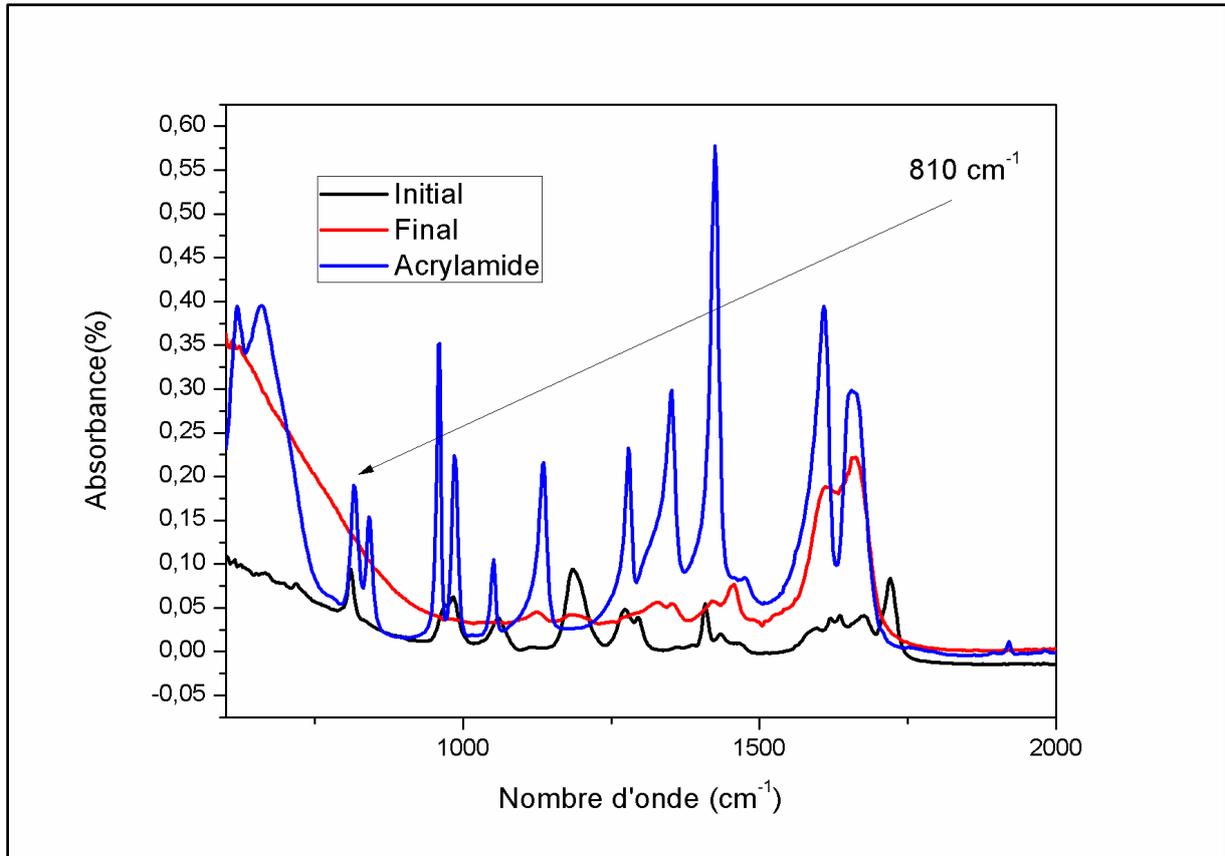


Figure 4. Spectres infrarouges, le cas initial d'une solution réactive basée sur l'acrylamide/HDDA/ darocur, et le cas final après 30 min d'exposition à la lumière UV.

On remarque sur la figure 4, que le pic situé à 810 cm^{-1} se disparaissent ce qui explique que les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ se réagissent pour participer à la formation des réseaux de polyacrylamide.

4.1.5. Etude de la rétention des colorants

L'un de ces objectifs est de tester la rétention des molécules colorantes des eaux usées, donc nous utilisons dans notre expérience l'eau distillée comme solvant.

Pour suivre la rétention des colorants par le réseau de polyacrylamide (PAM), nous préparons des solutions mères (eau distillée/ colorants), nous avons dissous 6.1mg de rose Bengale, l'éosine et le bleu de méthylène dans 200ml de l'eau distillée, ensuite on décompose chaque solution de RB, EY, BM en trois solutions chaque solution contient 50ml, ensuite nous avons plongé les réseaux de polymères de 1% HDDA, 4% HDDA, 7% HDDA, dans

chaque solution qui contient 50ml. L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement, après 24 heures on obtient le taux de gonflement à l'équilibre.

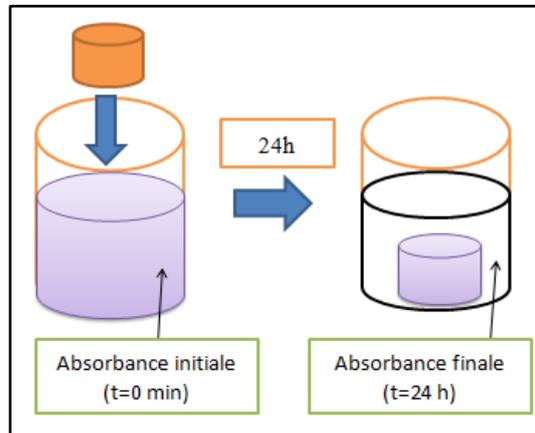
Ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial [4-6]:

$$\tau = ((m_t - m_0) / m_0) * 100$$

τ : Taux de gonflement (%).

m_t : la masse du réseau gonflé à l'instant t (g).

m_0 : la masse du réseau à l'état initial « l'état sec » (g).



4.1.5.1. Cas de Rose de Bengale

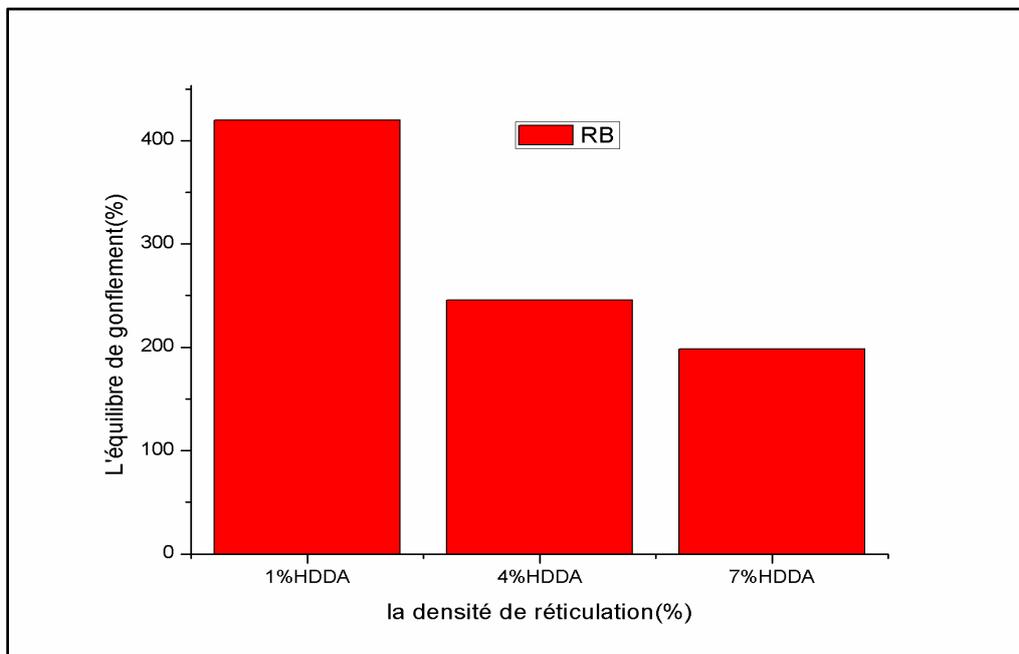


Figure5. L'équilibre de gonflement après 24heures en fonction de la densité de réticulation.

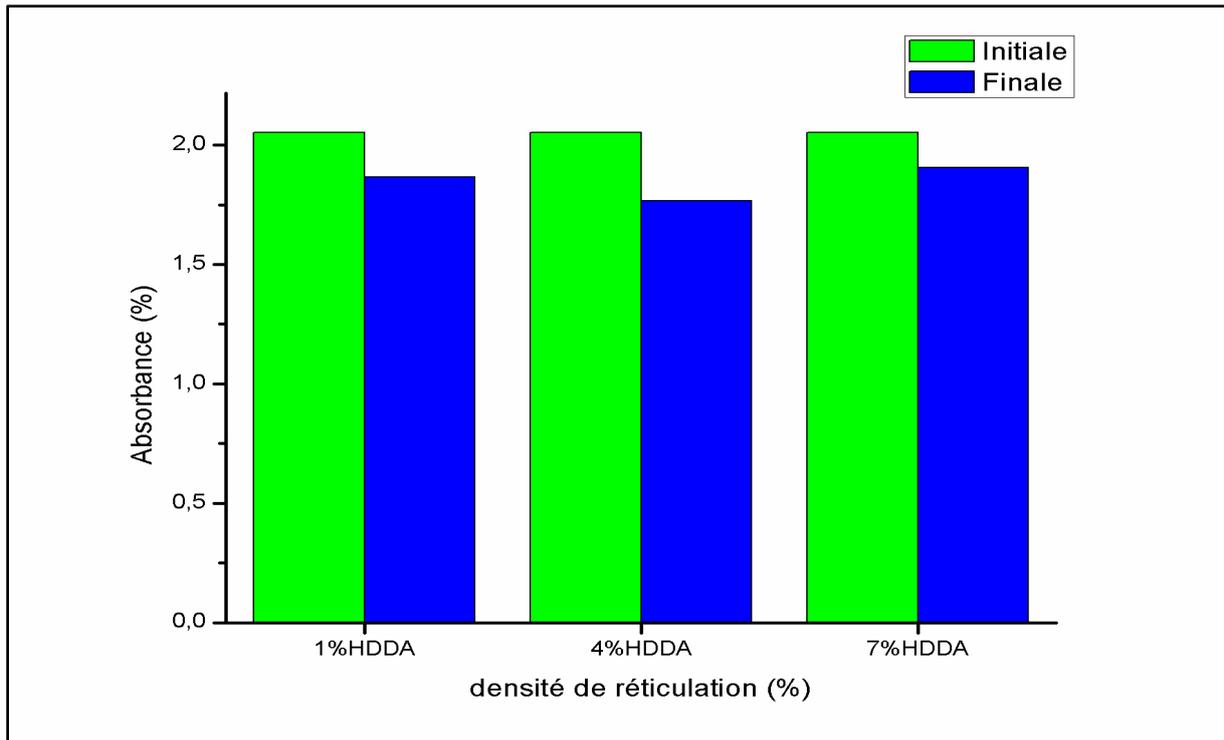


Figure6. Absorbance initiale et finale de Rose de Bengale en fonction de la densité de réticulation.

4.1.5.2. Cas de Eosine Y

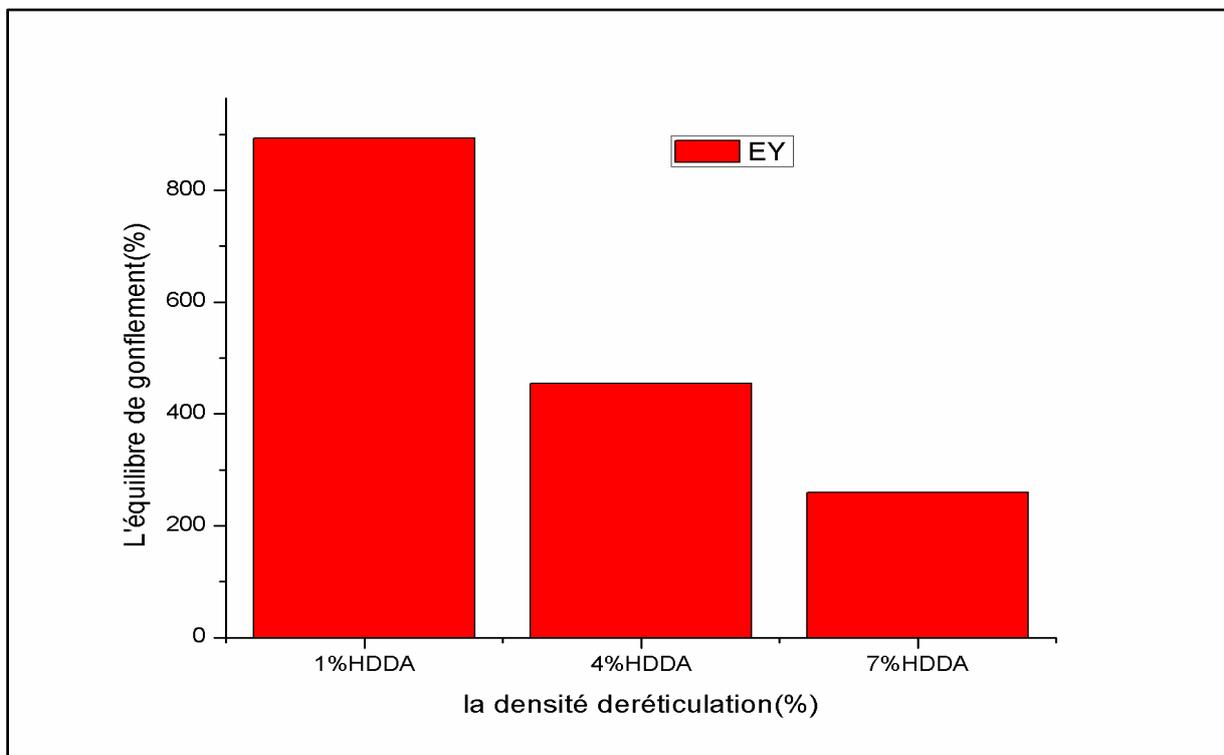


Figure7. L'équilibre de gonflement après 24 heures en fonction de la densité de réticulation.

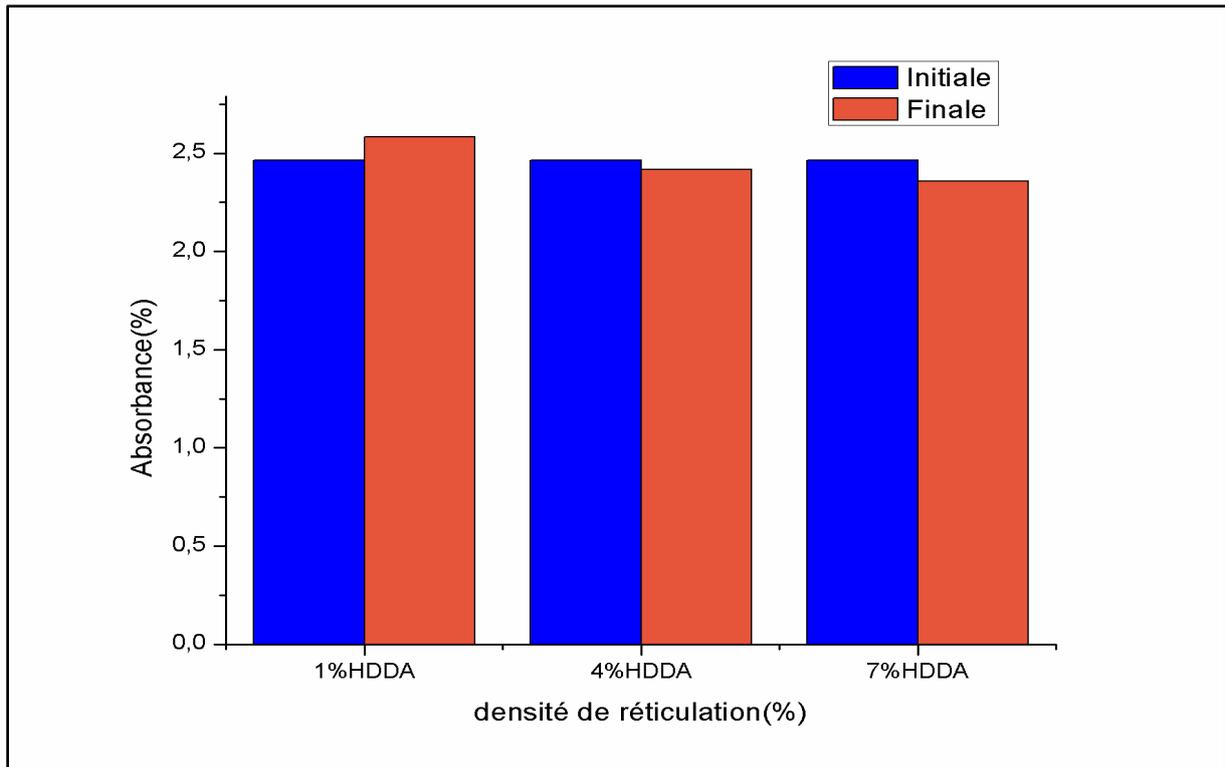


Figure 8. Absorbance initiale et finale d'Eosine Y en fonction de la densité de réticulation.

4.1.5.3. Cas de Blue de Méthylène

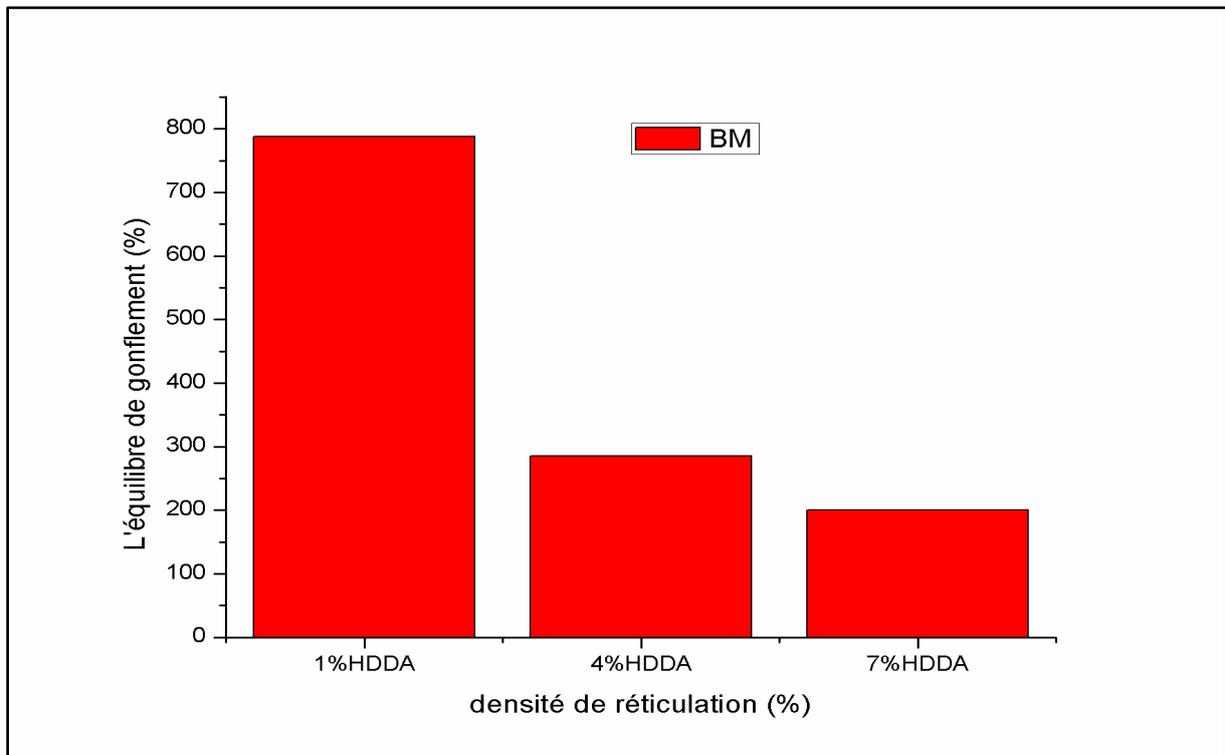


Figure 9. L'équilibre de gonflement après 24 heures en fonction de la densité de réticulation.

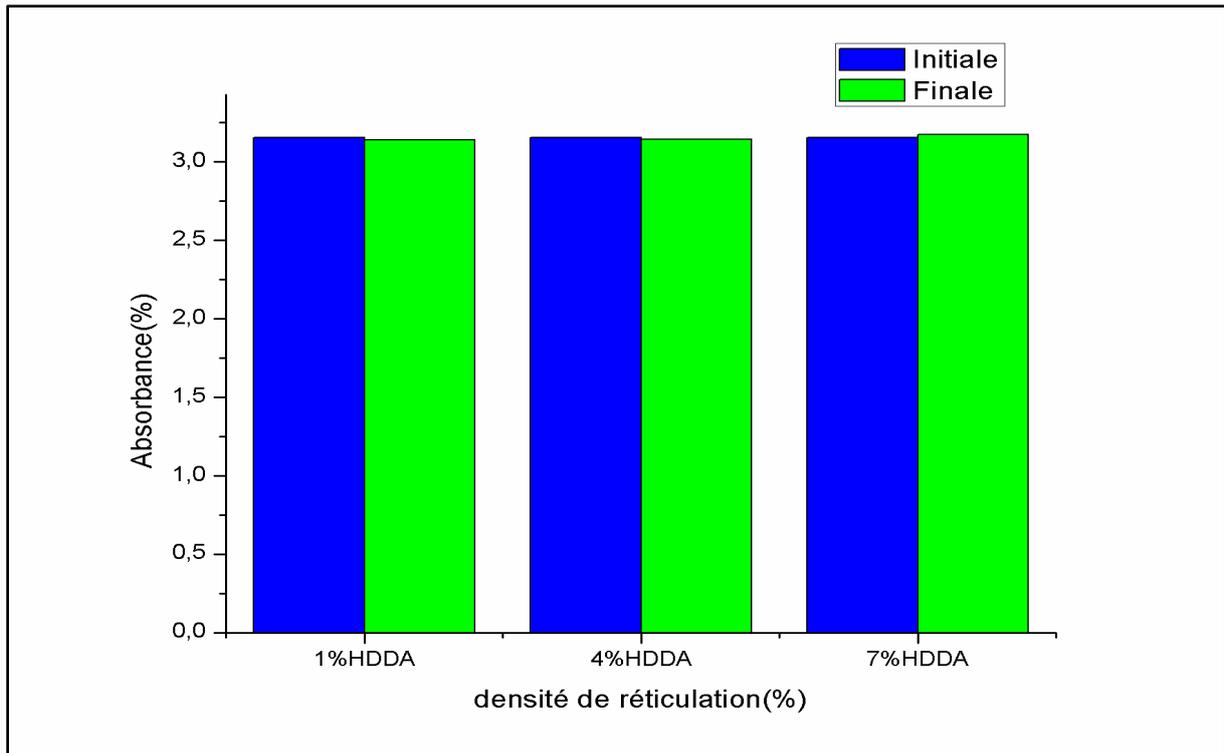


Figure 10. Absorbance initiale et finale de Bleu de Méthylène en fonction de la densité de réticulation.

- **Commentaire**

D'après les courbes ci-dessus, on remarque que l'équilibre de gonflement diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation pour les trois cas (rose Bengale (RB), éosine Y (EY), bleu de méthylène (BM)) cela due aux porosités dans les réseaux, l'augmentation de la densité de réticulation diminue la porosité du système étudié.

Nous avons obtenu la meilleure rétention pour le premier cas, le colorant rose Bengale est retenu par le polymère PAM car l'absorbance finale est diminuée par rapport à l'absorbance initiale. Nous avons obtenu de très faible rétention voire négligeable pour les autres colorants le bleu de méthylène et l'éosine Y.

4.2. Deuxième Partie : étude du système composé d'acrylamide et de l'acide acrylique

Nous avons étudié la rétention des colorants par un réseau à base de l'acrylamide nous avons obtenu une faible rétention pour le rose Bengale et une négligeable pour les deux autres colorants, pour améliorer la rétention du système polymère, nous avons introduit un nouveau monomère c'est l'acide acrylique pour réaliser la réaction de copolymérisation.

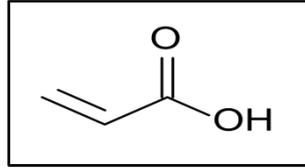


Figure 11. Structure chimique d'Acide Acrylique.

4.2.1. Généralité sur la copolymérisation

La copolymérisation est une polymérisation de deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contiennent à la fois ces deux espèces de motifs monomères. Lorsque plus de deux monomères sont associés dans un même enchaînement, le produit formé s'appellera un terpolymère.

La copolymérisation est utilisée pour modifier les propriétés d'un polymère de base, par introduction sur la chaîne d'un autre monomère jouant le rôle d'un additif "interne". On obtient alors un macromonomère.

Selon les conditions de la réaction et la nature des monomères, la réaction peut conduire à un composé présentant trois types principaux de structure [7-10] :

- Copolymères statistiques : ce sont des copolymères dans lesquels les motifs sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire. Si A et B désignent chacun des deux monomères, cette structure peut être schématisée ainsi :

A-A-A-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-B.....B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-B

- Copolymères alternés : ce sont des copolymères dans lesquels les motifs A et B se succèdent régulièrement :

A-B-A-B.....B-A-B-A-B

- Copolymères séquencés : ce sont des copolymères dans lesquels des séries de segments A-A...A-A alternées avec des séries de segments B-B...B-B :

A-A...A-A-B-B...B-B-A-A...A-A-B-B...B-B

Comme pour la polymérisation en chaîne, on distinguera la copolymérisation radicalaire, amorcée par la création de radicaux libres dans les monomères, et la copolymérisation ionique

dans laquelle l'espèce activée est un ion (carbanion ou carbocation lorsque le monomère est une oléfine).

4.2.2. Préparation de la solution réactive

Produits réactifs	Pourcentages(%)	La masse(g)
HDDA	1	0.0726
Darocur1173	0.5	0.0518
Solution Acrylamide	50	3.5029
Solution Acide acrylique	50	3.5161

Tableau 6. Le pourcentage et la masse des produits réactifs.

4.2.3. Elaboration de réseau qui contient l'acrylamide et l'acide acrylique

La solution préparée est placée sur un agitateur mécanique pour homogénéiser les constituants de la solution pendant 24 heures. Des quantités de 1.5 gramme de la solution sont déposées dans des moules en téflon, ensuite les placées dans la chambre de polymérisation sous l'exposition des rayonnements UV. Pour que la photo-polymérisation soit homogène, le réseau de polymère ne doit pas être trop épais (environ 2-3mm), l'oxygène qui se trouve dans le moule en téflon est évacué à l'aide de la circulation d'azote. Lors de la polymérisation, le réseau obtenu est une pastille transparente, c'est un réseau tridimensionnel, qui peut gonfler en absorbant de l'eau.

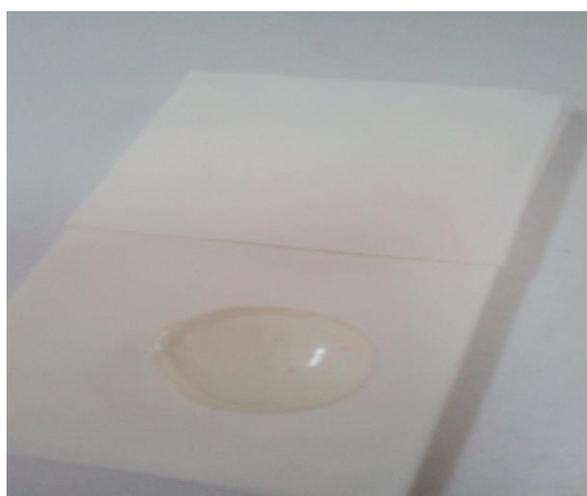


Figure 12. La pastille transparente de réseau de copolymère obtenue.

4.2.4. La rétention des colorants

Pour suivre la rétention des colorants par le réseau contient l'acrylamide et de l'acide acrylique, nous préparons des solutions mères (eau distillée/ colorants), nous avons dissous 6.2 mg de rose Bengale, éosine y et le bleu de méthylène dans 200ml de l'eau distillée, ensuite on décompose chaque solution de RB, EY, BM en trois solution chaque solution contient 50ml, ensuite nous avons plongé les réseaux de polymères dans chaque solution.



Figure13. Réseau de copolymère gonflé dans une solution colorée.

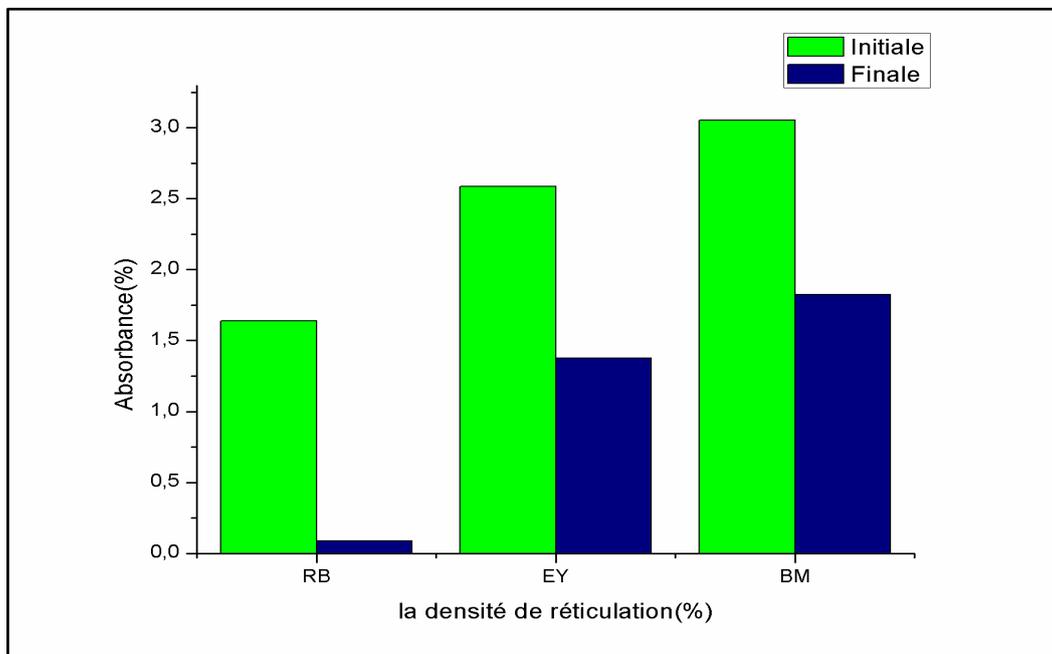


Figure 14. Absorbance initiale et finale de rose Bengale, éosineY et le bleu de méthylène en fonction de la densité de réticulation.

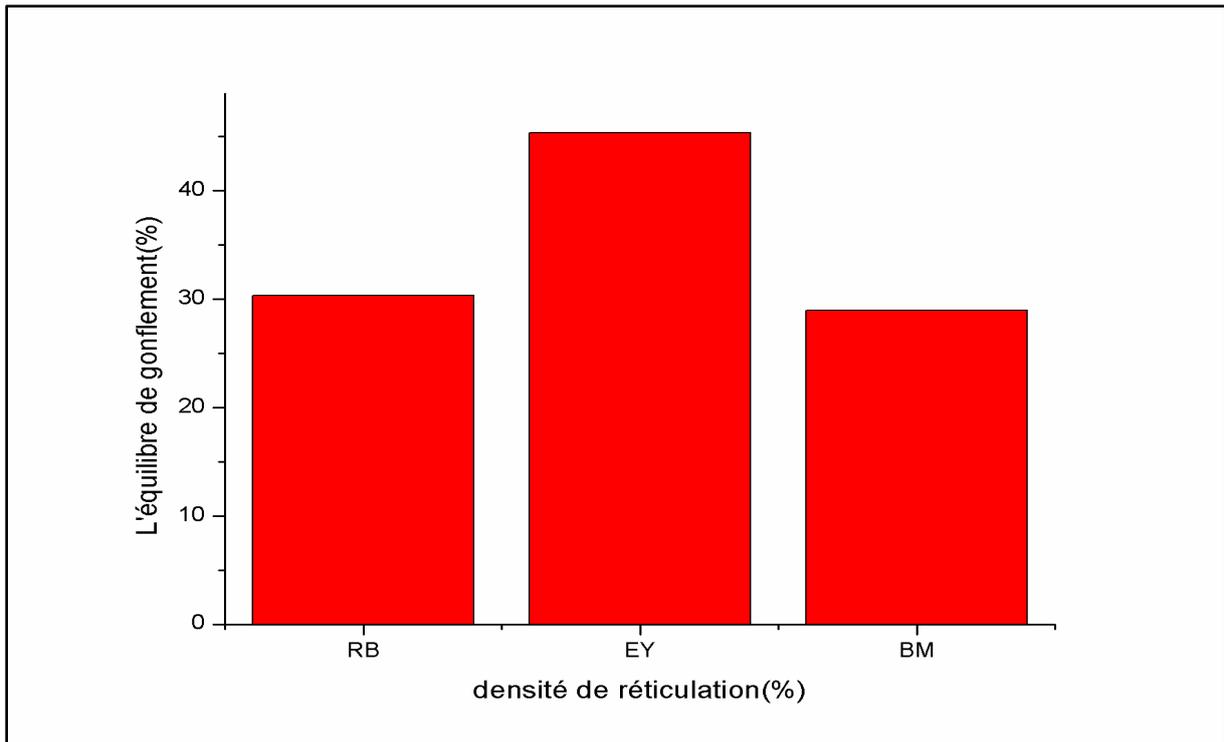


Figure15.L'équilibre de gonflement après 24 heures en fonction de la densité de réticulation.

- **Commentaire**

Nous remarquons que la rétention du rose Bengale est proche de 100%, et environ de 50% pour les deux autres colorants, cela est représenté par la grande différence entre l'absorbance initiale et finale. L'équilibre de gonflement est le même 30% pour les deux colorants rose Bengale et le bleu de méthylène et environ 45% pour l'éosine.

5. Conclusion

Nous concluons que le système copolymère qui contient les deux monomères acrylamide et l'acide acrylique présente la meilleure rétention des colorants. Avec environ 100% pour le cas du rose Bengale, 50% pour les deux autres colorants.

Pour le système polymère à base d'un seul monomère l'acrylamide, la rétention est faible pour le cas du rose Bengale, et négligeables pour les deux autres colorants.

Dans le chapitre qui se suit on va étudier les interactions électrostatiques pour les systèmes étudiés polymère/copolymère/colorants.

Références bibliographiques

- [1]. N. Bouchikhi ; thèse Doctorat, option Chimie et Physico-chimie Macromoléculaire; département de chimie ; UABB Tlemcen ; Juin 2014.
- [2]. S.Thon. Physique de la lumière, IUT de l'Université de Provence, 2011-2012.
- [3]. CHAUMONT pierre-Emmanuel, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [4]. mémoire Hamel soumia master en chimie 2016 Université de Tlemcen.
- [5]. Y.H. Bendahma, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2011.
- [6]. K. Boudraa, Mémoire de magister, Option : physique des polymères, Université de Tlemcen, 2006.
- [7]. Krzysztof MATYJASZEWSKI and Thomas P.DAVIS, "Handbook of Radical Polymerization". WILEY Interscience. Copolymerization Kinetics (263-291) (2002).
- [8]. Hans R. KRICHELDORF, Oskar NUYKEN and Graham SWIFT, "Handbook of Polymer Synthesis". Marcel Dekker. Controlled/Living Radical Polymerization (901,903) (2005).
- [9]. L.H. SPERLING, " Introduction to Physical Polymer Science". WILEY Interscience.Chain structure and configuration (45-47) (2006).
- [10]. Michel CLOITRE, " Matériaux polymères structures: Mélanges, alliage, et copolymère à blocs". ESPCI- Paris Tech. Polymérisation radicalaire contrôlée (19) (2009).

Chapitre IV

La modélisation des systèmes étudiés par
la méthode de l'amarrage moléculaire

1. Introduction

Dans ce chapitre nous étudions la modélisation moléculaire des systèmes par la méthode de l'amarrage moléculaire qui permet de simuler l'approche et l'interaction entre ligand et son récepteur, d'abord nous présentons les colorants tels que le rose Bengale, éosine Y et le bleu de méthylène en trois dimensions, ensuite les deux modèles linéaire et réticulé du monomère acrylamide, ces colorants et ces modèles sont minimisés géométriquement en utilisant le logiciel Avogadro, puis nous avons étudié les interactions de ces colorants avec ces modèles, on détermine les distances interatomiques en utilisant le logiciel USCF Chimera.

2. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique,...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires.

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories [1]:

- Les méthodes quantiques.
- La mécanique moléculaire.
- La dynamique moléculaire

Sous le vocable de modélisation moléculaire, on trouve différentes techniques de visualisation, de manipulation, d'analyse et de calcul des structures moléculaires. Schématiquement, on distingue les techniques de graphisme moléculaire permettant de

représenter sur un écran la structure 2D ou 3D d'une molécule, de la manipuler (rotation, translation, changement de conformation, superposition, etc.) de façon interactive (tout au moins sur les stations graphiques suffisamment puissantes) et de l'analyser (calculs de paramètres géométriques tels que distances, angles, surfaces accessibles, etc.).

Ces structures peuvent être obtenues par construction à partir d'éléments (atomes, groupements, résidus nucléotidiques ou peptidiques) choisis dans une bibliothèque de programme. Dans d'autres cas, elles sont extraites d'une banque de données dans laquelle sont stockées les structures établies par radiocristallographie (Cambridge Structural Data, Protein Data Bank). Dans d'autres cas, enfin elles sont construites à partir de données expérimentales c'est-à-dire de résultats de radiocristallographie ou de RMN.

Pour passer du modèle initial au modèle final, il faut franchir plusieurs étapes d'optimisation faisant appel à différentes techniques de calcul de mécanique moléculaire et/ou de dynamique moléculaire.

Ces techniques constituent donc un second volet de la modélisation moléculaire. Elles reposent sur l'emploi de différents logiciels permettant de faire des calculs d'énergie, des optimisations, des simulations de mouvements moléculaires, à l'aide d'ordinateurs (les calculs de dynamique sont souvent effectués sur un CRAY). Les logiciels de modélisation proprement dits tels que SYBYL, MACROMODEL, etc. sont donc interfacés avec des programmes de calculs tels que MM2, AMBER, CHARMM, etc. Ces calculs peuvent être effectués sur un ordinateur local telle une station SiliconGraphics adjointe à un centre de calcul universitaire [2].

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur. La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer les minima de l'énergie globale d'interaction. Cette énergie peut être calculée par des méthodes quantiques généralement longues et onéreuses. Pour faciliter les calculs, on considère généralement que le terme variable de cette énergie dépend de la construction de la molécule et de l'arrangement de ses atomes : c'est le principe des méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire).

Dans la plus part de ces méthodes, il n'est pas tenu compte des interactions avec le solvant, mais uniquement des interactions entre les atomes constitutifs de la molécule. La recherche d'une conformation consiste alors à faire une minimisation de l'énergie intramoléculaire. Cette énergie potentielle est fractionnée en un certain nombre de termes additifs indépendants.

3. Minimisation de l'énergie

Un des intérêts majeurs de la mécanique moléculaire est la recherche de la structure de plus basse énergie afin de déterminer la conformation la plus stable[3], la minimisation d'énergie implique une succession de calculs itératifs de détermination de la structure d'une molécule à partir d'une conformation initiale, laquelle est soumise à une optimisation géométrique complète[4], en effet les états stables d'une molécule ou d'un complexe moléculaire correspondent à un minimum local le plus proche qui est donc rarement le minimum globale correspondant à l'énergie la plus basse[4-5].

4. Distance interatomique

L'espacement entre les atomes dans la plupart des solides ordonnés est de l'ordre de quelques angströms (quelques dixièmes de nanomètre). Dans les gaz à très faible densité (par exemple, dans l'espace), la distance moyenne entre les atomes peut atteindre un mètre.

La longueur de la liaison peut être déterminée entre différents éléments de molécules en utilisant les rayons atomiques de l'atome. Le carbone se lie avec lui-même pour former deux réseaux solides covalents. La liaison C-C de Diamond a une distance de 0,142 nm de chaque carbone, tandis que la liaison C-C du graphite a une distance de 0,341 nm de chaque carbone. Bien que les deux liaisons soient entre la même paire d'éléments, elles peuvent toujours avoir une longueur de liaison différente[6].

5. Amarrage moléculaire

L'amarrage moléculaire peut être utilisé en complément d'une étude de la dynamique moléculaire [3], cette méthode permet de simuler l'approche et l'interaction entre ligand et son récepteur [4-7], l'amarrage moléculaire permet donc d'explorer un ensemble de conformations du ligand dans le site de fixation de la cible afin de classer dans un second temps le ligand sa capacité à interagir dans la cavité d'intérêt [5].

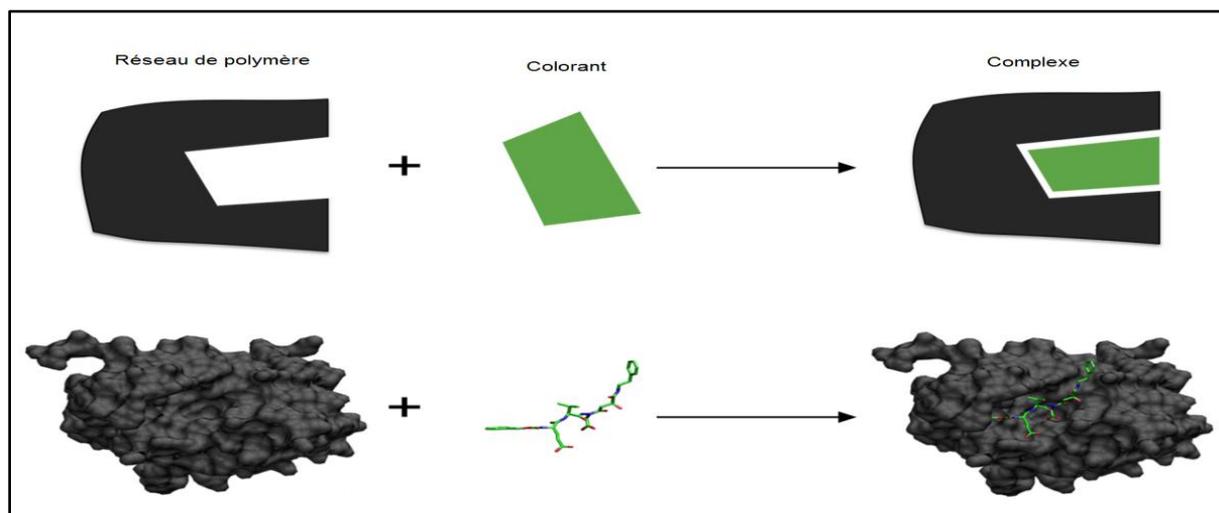


Figure1. Principe générale d'un programme de docking.

6. La réaction de polymérisation pour l'acrylamide

On a proposé un modèle d'une chaîne de polymère, le monomère choisi est l'acrylamide, le photo initiateur est Darocur 1173, l'agent réticulant est HDDA.

Le photo- initiateur reçoit une énergie lumineuse $E=h\nu$, il se décompose en deux radicaux.

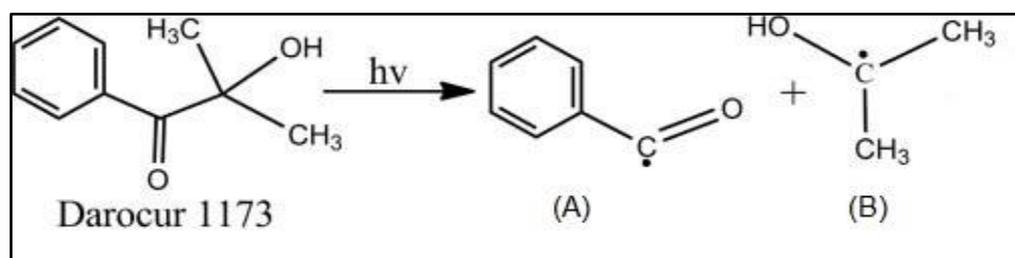


Figure 2. La décomposition de photo amorceur Darocur1173.

Le radical se réagit avec les monomères de l'acrylamide, c'est une réaction d'initiation, une fois le radical se réagit avec un monomère (AM), le radical qui initie la réaction de polymérisation construit une liaison covalente avec le premier monomère, lui-même il se réagit avec un deuxième monomère ce qu'on appelle la réaction de propagation.

Le photo-initiateur qui s'est composé de deux parties de caractère réactive.

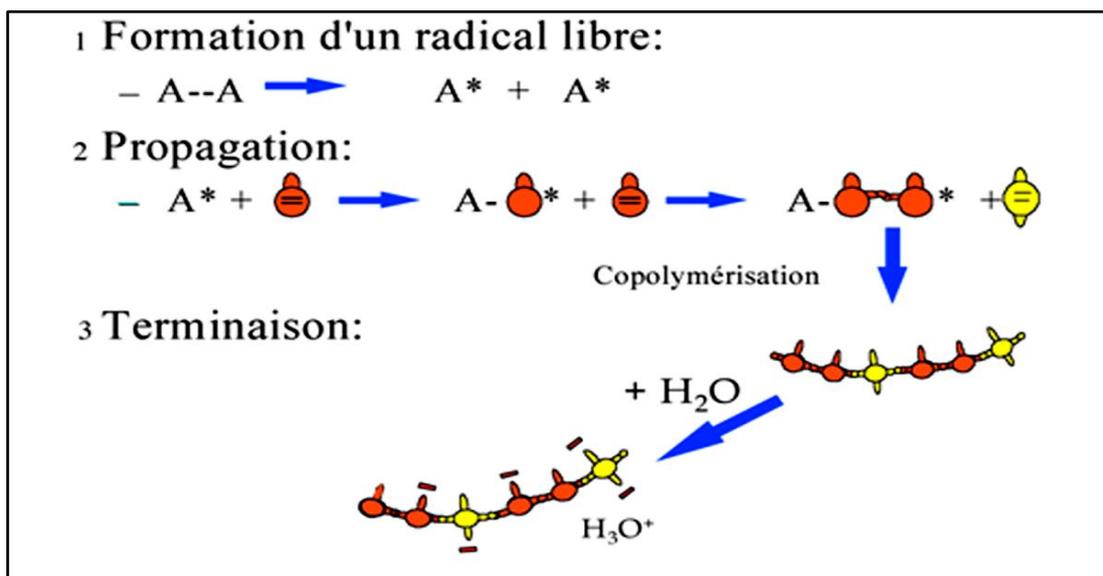


Figure3. Les étapes de polymérisation.

7. présentation des colorants

Nous présentons les colorants en trois dimension, éosine y comme montre la Figure 4.A été minimisé à une énergie de $E=3572,17\text{kJ/mol}$.

LaFigure 5 représente le rose Bengale en trois dimension à une énergie $E=656,23\text{ kJ/mol}$.

La figure 6 représente le Bleu de méthylène en trois dimension à une énergie $E=176.634\text{ kJ/mol}$.

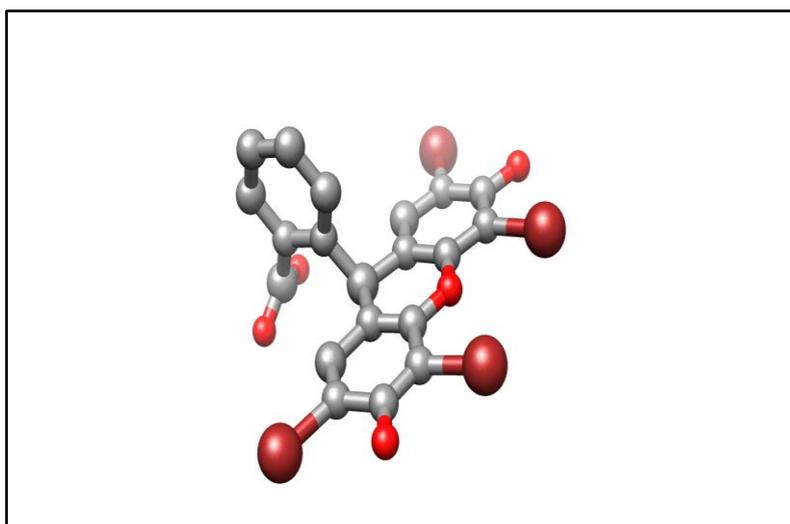


Figure 4.Eosine Y en trois dimension.

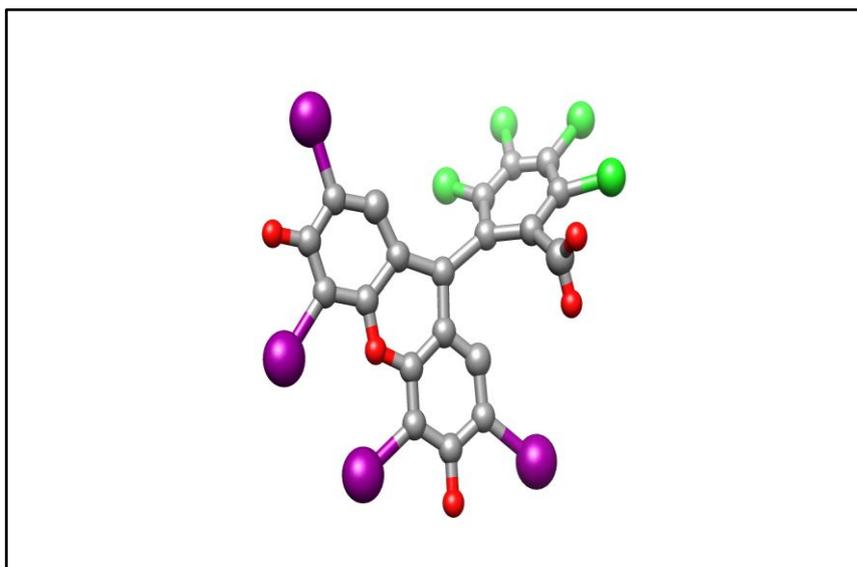


Figure 5. RoseBengale en trois dimensions.

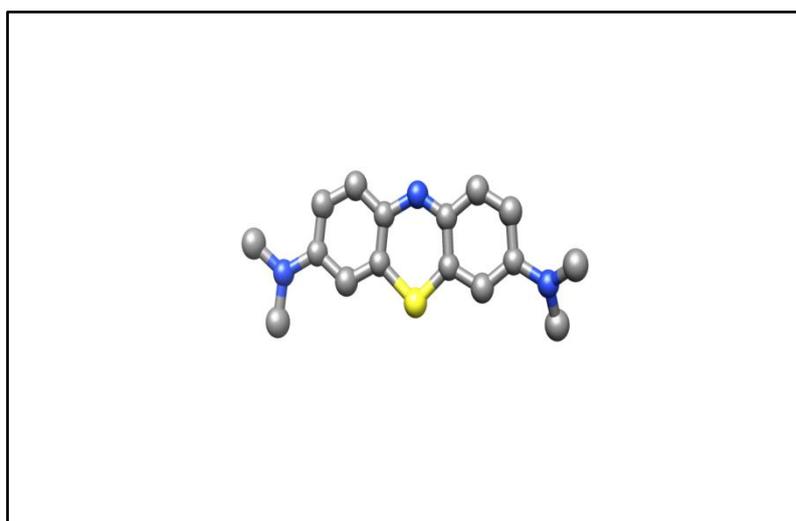


Figure 6. Bleu de méthylène en trois dimensions.

8. présentation des modèles

8.1. Modèle linéaire

Nous proposons un modèle linéaire, basé sur le monomère de l'acrylamide noté AM, le nombre de monomère qui constitué la chaîne est 10, suivant l'expérience le Darocur après l'absorption de la lumière UV se décompose en deux radicaux, l'une des radicaux participe à la réaction d'initiation et l'autre participe dans la réaction de terminaison, le modèle a été minimisé géométriquement en utilisant le logiciel Avogadro, l'énergie minimale et à 489,733kJ/mol.

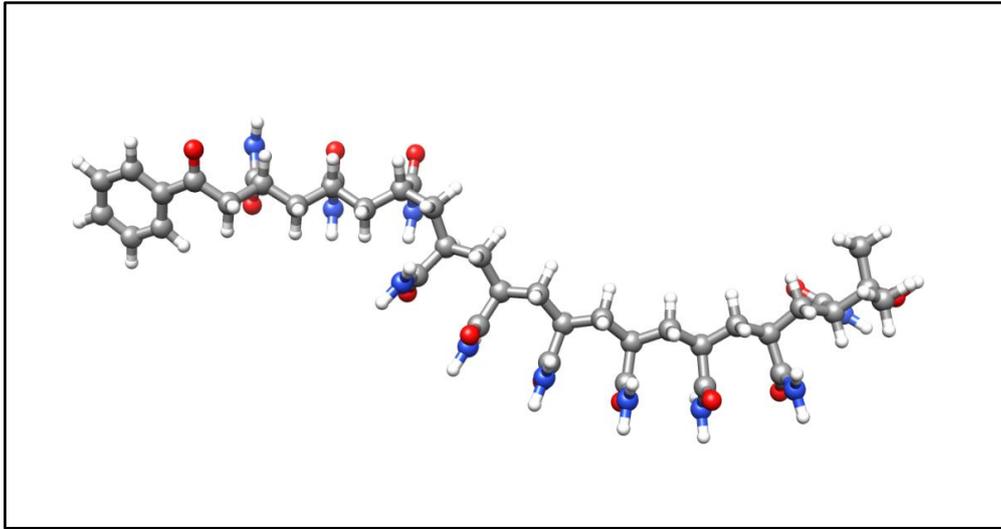


Figure7.Modèle linéaire du monomère acrylamide.

8.2.Modèle réticulé

Nous proposons un modèle réticulé, nous avons choisi 3 chaînes de polymères, chaque chaîne est composé de 10 monomères de l'acrylamide, les chaînes sont reliées entre elles par des neuds de réticulation il existe 3 neuds de réticulation, nous avons étudié l'effet de la porosité sur les chaînes de polymères comme on peut voir le port dans la figure 8.ce modèle a été minimisé géométriquement en utilisant le logiciel Avogadro, l'énergie minimale et à 5374,84 kJ/mol.

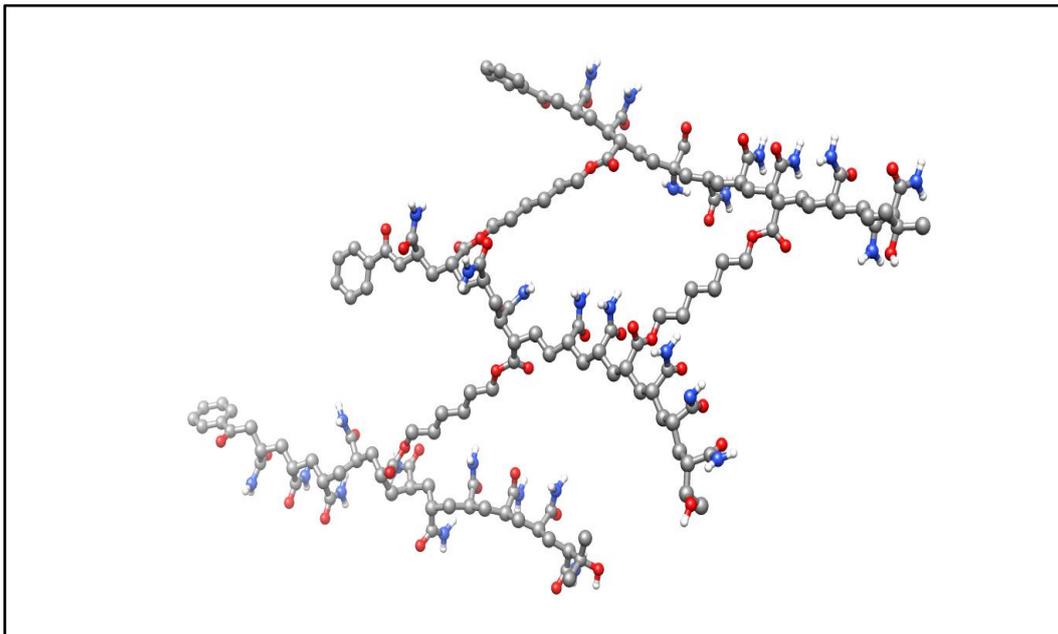


Figure8.Modèle réticulé du monomère acrylamide.

9. Etude d'interaction du système composé de PAM /colorants

9.1. Rose de Bengale avec le modèle linéaire

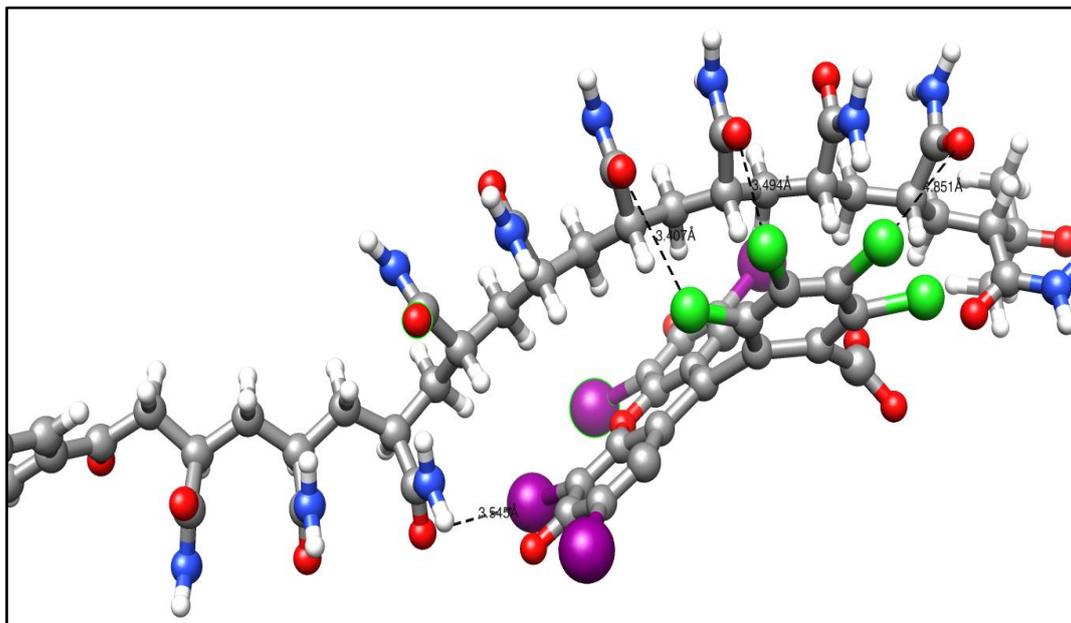


Figure 9.L'interaction du modèle linéaire avec le Rose deBengale.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
Cl.....O	03	3.851	Halogène	Très faible
		3.494		moyenne
		3.407		moyenne
I.....O	01	3.545	Halogène	moyenne

Tableau 1.Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle linéaire avec le rose Bengale.

9.2. Rose de Bengale avec le modèle réticulé

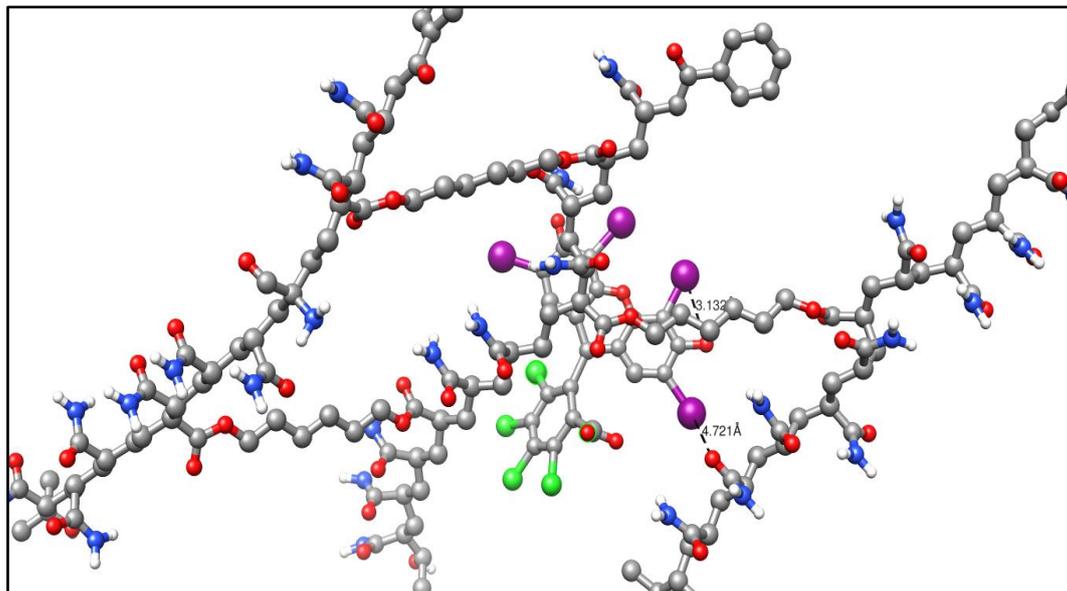


Figure 10.L'interaction du modèle réticulé avec le rose Bengale.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
I.....O	2	3.132	halogène	moyenne
		4.721		Très faible

Tableau 2.Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle réticulé avec le rose Bengale.

- **Commentaire**

On remarque qu'il y a de très faibles interactions électrostatiques entre le rose Bengale et les deux modèles linéaire et réticulé du système PAM, ce qui explique que le colorant rose Bengale n'est pas retenu avec le polymère PAM, il existe aussi des interactions moyennes ces interactions sont responsables à la rétention obtenue dans la partie expérimentale.

9.3.Eosine Y avec le modèle linéaire

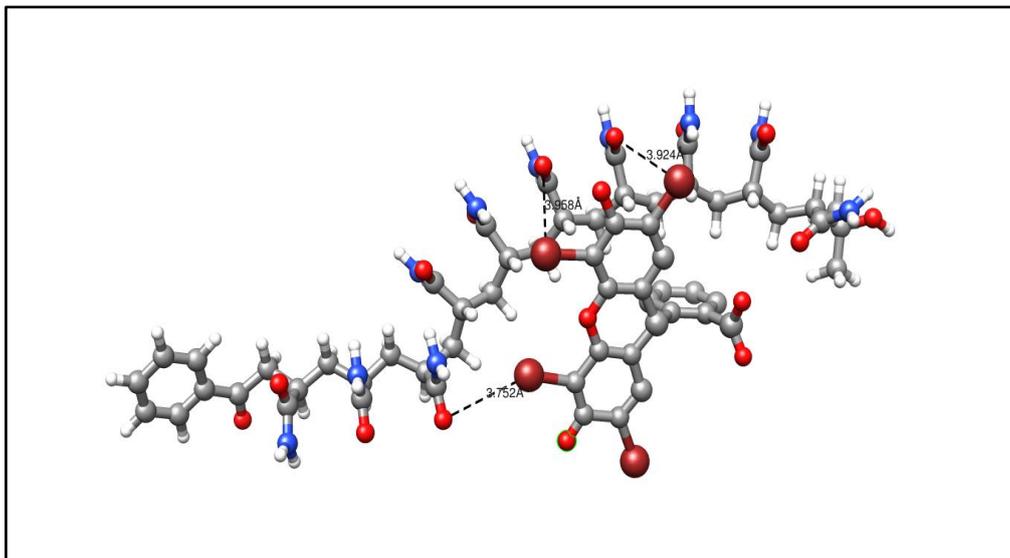


Figure11.l'interaction du modèle linéaire avec l'éosine Y.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
Br.....O	03	3.752	Halogène	Très faible
		3.958		Très faible
		3.924		Très faible

Tableau3. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle linéaire avec L'éosine Y.

9.4. Eosine Y avec le modèle réticulé

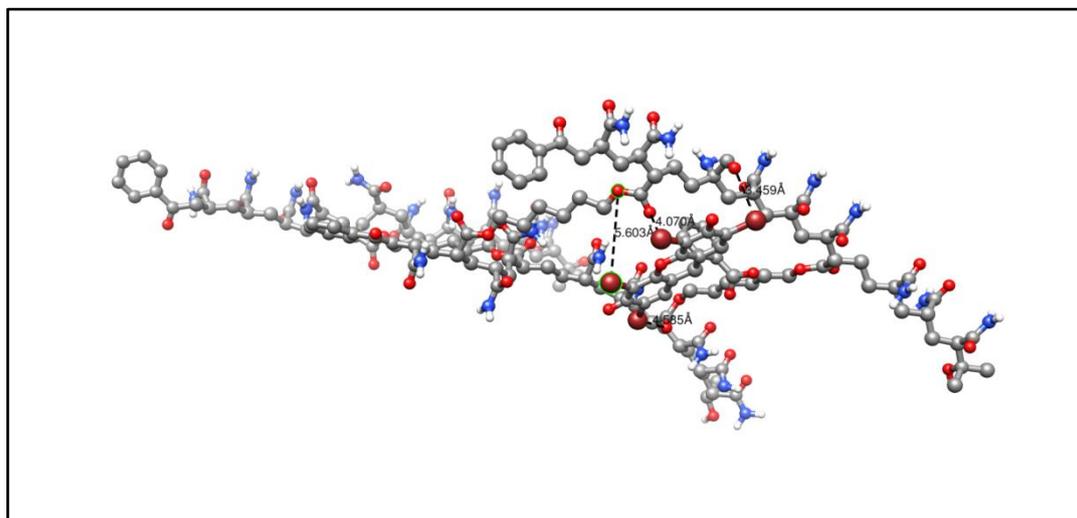


Figure12.L'interaction du modèle réticulé avec l'éosine Y.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
Br.....O	4	3.459	Halogène	moyenne
		4.070		Très faible
		4.585		Très faible
		5.603		Très faible

Tableau4. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle réticulé avec l'éosine Y.

- **Commentaire**

En remarquant qu'il y a de très faibles interactions électrostatiques ente le système composé de l'éosine Y et les deux modèles linéaire et réticulé de PAM, ce qu'explique les résultats expérimentales qui ne donne pas une bonne rétention.

9.5. Bleu de Méthylène avec le modèle linéaire

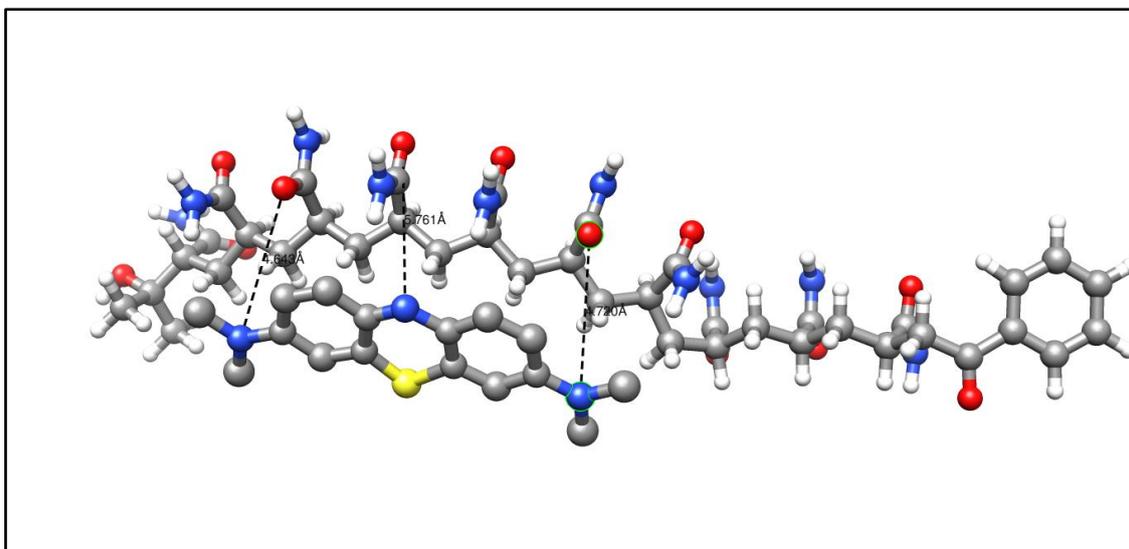


Figure 13. L'interaction du modèle linéaire avec le bleu de méthylène.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Nature
N.....O	03	4.643	Très faible
		4.720	Très faible
		5.761	Très faible

Tableau 5. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle linéaire avecle bleu de Méthylène.

9.6. Bleu de Méthylène avec le modèle réticulé

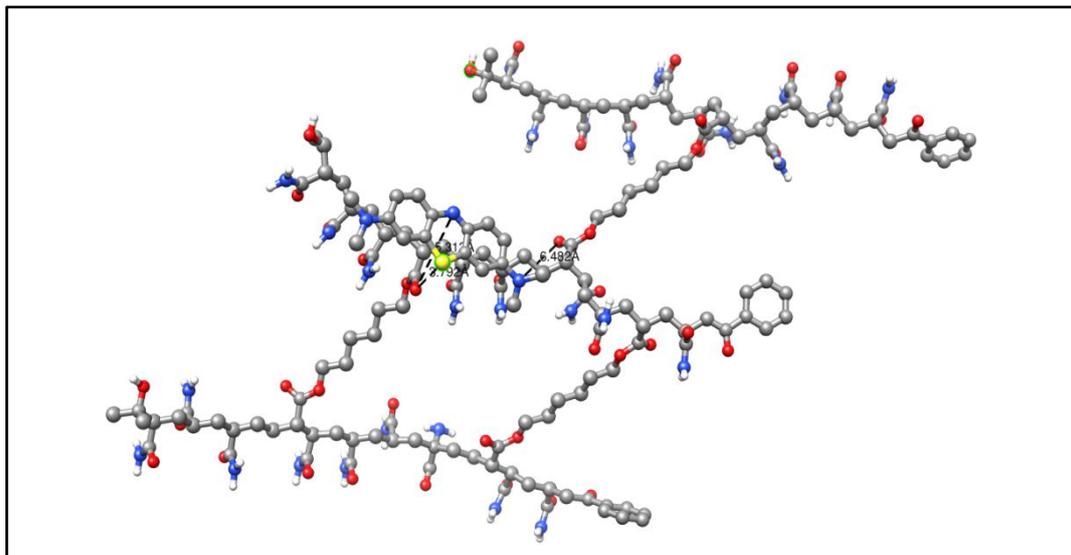


Figure 14. L'interaction du modèle réticulé avec Bleu de Méthylène.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Nature
N.....O	2	5.313	Très faible
		6.482	Très faible
S.....O	1	3.792	Très faible

Tableau 6. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle réticulé avec le bleu de méthylène.

- **Commentaire**

On remarque qu'il y a de très faibles interactions électrostatiques entre le système composé de colorant BM et les deux modèles linéaire et réticulé de PAM, ce qui explique les résultats expérimentaux qui ne donne pas une bonne rétention, le colorant Bleu de Méthylène n'est pas retenue avec le polymère PAM.

10. Etude d'interaction d'un système composé de PAM-CO-AA/Colorants

Nous avons choisi le Rose de Bengale, car il présente une bonne rétention de la partie expérimentale.

10.1. Rose de Bengale avec le modèle linéaire

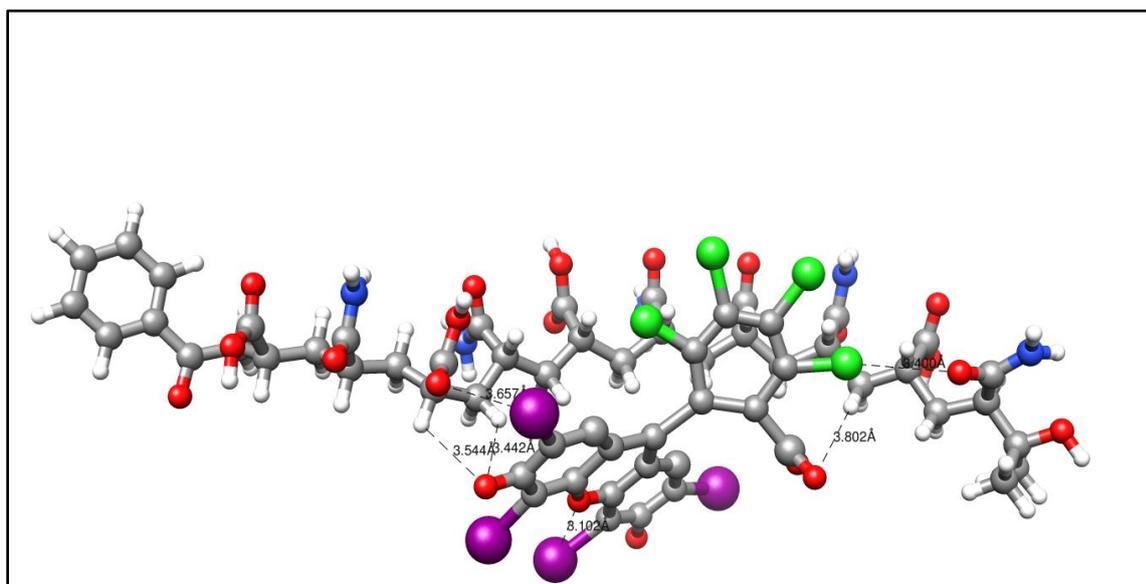


Figure 15. L'interaction du modèle linéaire avec le Rose de Bengale.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
I.....O	2	3,657	Halogène	Très faible
		3.102		moyenne
Cl.....O	1	3.40	Halogène	moyenne
H.....O	3	3,442	Hydrogène	moyenne
		3,802		Très faible
		3,544		moyenne

Tableau 7. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle linéaire avec le rose Bengale.

10.2. Rose de Bengale avec le modèle réticulé

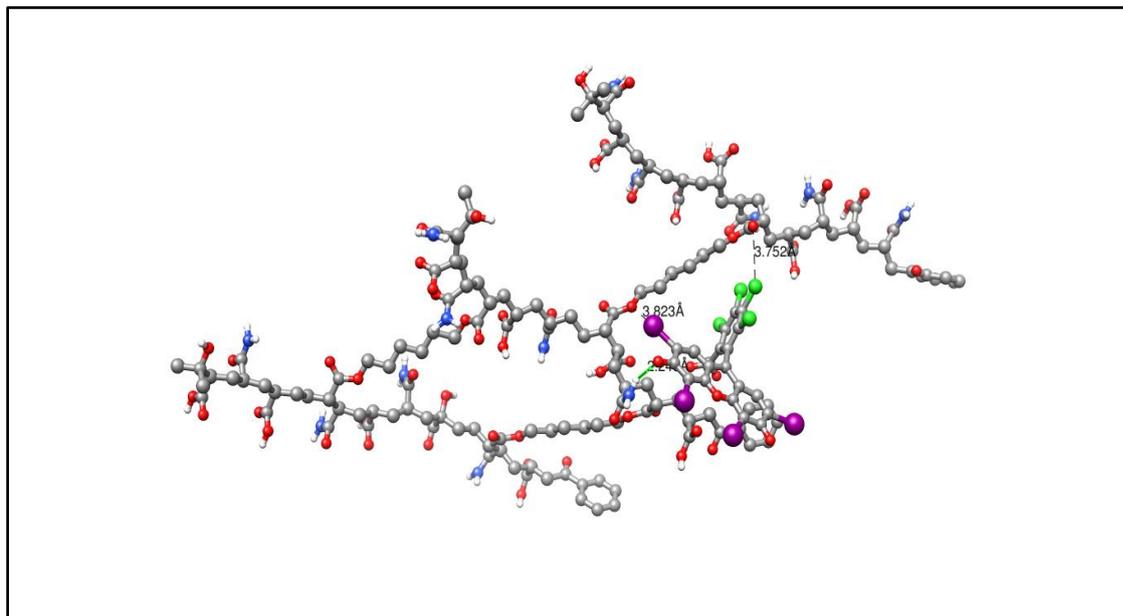


Figure 16. L'interaction du modèle réticulé avec le roseBengale.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
Cl.....O	1	3,752	Halogène	Très faible
I.....O	1	3.823	Halogène	Très faible
O.....H	1	2,246	Hydrogène	Très fort

Tableau 8. Analyse des résultats obtenue entre l'interaction du modèle réticulé avec le Rose de Bengale.

- **Commentaire**

Il existe des faibles et des moyennes interactions électrostatiques entre le système composé de copolymère Acrylamide et Acide acrylique et le rose Bengale, il existe aussi interaction très fort c'est la liaison Hydrogène O.....H. cette liaison est responsable à la bonne rétention dans la partie expérimentale.

11. Conclusion

L'étude conformationnelle du modèle moléculaire étudiée colorant/réseau de polymère nous a permis d'observer les interactions qui existent entre les atomes du colorant et le réseau de polymère.

Dans le système composé de PAM/colorants, il existe des interactions électrostatiques faibles et moyennes, ces interactions moyennement responsables de la rétention dans la partie expérimentale comme le cas du rose Bengale.

Dans le système composé de PAM-co-AA et rose Bengale, les interactions électrostatiques varient entre faibles et moyennes et fort cette interaction forte est responsable à la rétention dans la partie expérimentale c'est la liaison Hydrogène O...H.

Les résultats du docking moléculaire de notre modèle (colorants/polymère) confirment les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1].J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, 2004, pp.37-41.
- [2].H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques, Chapitre 1, introduction à la modélisation moléculaire, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, 1996.
- [3]. Thèse de doctorat de M^{me}Yasmina Bendahma(2018), Université de Tlemcen.
- [4].N.Sail, « Analyse conformationnelle des macromolécules biologiques » .thèse de doctorat. Université de Tlemcen ; (2011).
- [5].C.Hercend,« contribution de la modélisation moléculaire à l'étude de pathologies humaines : Application au transporteur ATD7B et au récepteur 5HT2B ». thèse de doctorat Université paris V ; (2012).
- [6]. Rossi, Miriam. "How can graphite and diamond be so different if they are both composed of pure carbon?". *Scientific American*. *Scientific American*. Retrieved October 9, 2007.
- [7]. J.A. Chemelle, « Etude par modélisation moléculaire de l'effet allergénedes antibiotiques de la famille des béta –lactamines retardé», thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyan 1 ; (2010).

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail consiste à étudier des interactions électrostatiques d'un système composé d'un colorant et un réseau de polymère de type hydrogel.

Les colorants comme le rose Bengale, l'éosine Y et le bleu de méthylène sont utilisés comme molécules de bas poids moléculaire et le poly(acrylamide) réticulé comme un réseau transparent.

Trois étapes essentielles ont été suivies dans notre étude :

- ❖ La première étape consiste à présenter une étude du spectres d'absorptions UV-visible de molécules de colorants tels que le rose Bengale (RB) , l'éosine Y (EY) et le bleu de méthylène (BM) dans une solution aqueuse de différentes concentrations , cette étude nous a permis de conclure que les molécules de RB, EY, BM ont des absorbances maximales à 551 nm, 519 nm, 664nm.

Ainsi une analyse par spectroscopie infrarouge afin d'attribuer les différentes pics de ces molécules.

Nous avons aussi établie les courbes d'étalonnage qui nous a permis de déduire les coefficients d'absorption molaire du rose Bengale, l'éosine Y, et le bleu de méthylène qui sont : $\epsilon_{RB} = 59,05796 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, $\epsilon_{EY} = 95,50995 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, $\epsilon_{BM} = 103,83431 \text{ ml cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$.

- ❖ La deuxième étape consiste à décrire la synthèse des réseaux de polymère obtenus par la photopolymérisation à partir des solutions réactives initiales, ces solutions contiennent des quantités variables de monomères (acrylamide, acide acrylique), l'agent réticulant (HDDA), la photo amorceur (Darocur 1173), ces solutions sont agitées mécaniquement pour obtenir des solutions homogènes. Sous l'exposition d'un rayonnement UV, on a obtenu des réseaux de polymère de type hydrogel.

Le but de cette partie est d'examiner la rétention des colorants de RB, EY, BM par les réseaux de polymère obtenus nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible pour déterminer les absorbances initiales et finales des solutions préparées qui contiennent les colorants et les réseaux de polymère.

Nous avons conclu que le réseau de polymère contient les deux monomères acrylamide et l'acide acrylique présente un bon résultat de la rétention des colorants.

- ❖ La troisième étape c'est l'étude conformationnelle du modèle moléculaire étudié colorant/réseau de polymère nous avons étudié la modélisation moléculaire des systèmes par la méthode de l'amarrage moléculaire, nous avons étudié les interactions électrostatiques entre les colorants tels que le rose Bengale, l'éosine Y, et le bleu de méthylène et les modèles linéaires et réticulés des réseaux de polymère contiennent les monomères d'acrylamide et de l'acide acrylique et nous avons déterminé les distances interatomiques entre colorant et polymère. Nous avons comparé ces résultats théoriques avec la partie expérimentale.
- ❖ Les interactions électrostatiques déterminées sont de type halogène et hydrogène de caractère électrostatique.

Nous avons conclu que les résultats obtenus dans cette étude confirment les résultats obtenus dans la partie expérimentale.

ملخص

هذا العمل يركز على دراسة التفاعلات الالكتروستاتيكية لنظام يتكون من صبغة وشبكة بوليمير من نوع هيدروجيل .

قمنا بتركيب شبكات البوليمير عن طريق بلمرة ضوئية من المحاليل التفاعلية التي تحتوي على الاكريلاميد وحمض

الاكربليك لقد درسنا الاحتفاظ بالا صباغ بواسطة شبكات البوليمير التي تم الحصول عليها ، وهناك تفاعلات الكتروستاتيكية مختلفة بين نظام البوليمير/صبغ.

الكلمات المفتاحية : بوليمير, امتصاص , الاصباغ , التفاعلات الالكتروستاتيكية , هيدروجيل.

Abstract

This work deals with the study of the electrostatic interactions of a system composed of dye and a polyer hydrogel network.

We have synthesized a polymer networks by the UV photo- polymerization from reactive solutions that contains HDDA, Darocur1173, acrylamide , acrylic acid , we have studied the retention of dyes by the polymer networks obtained , there are different electrostatic interactions between the polymer system/dye.

Keywords : polymer , retention , dyes , electrostatic interactions , hydrogel.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des interactions électrostatiques d'un système composé d'un colorant et un réseau de polymère de type hydrogel.

Nous avons décrit la synthèse des réseaux de polymères par la photo –polymérisation a partir des solutions réactives qui contient HDDA, Darocur1173, acrylamide, acide acrylique nous avons étudié la rétention des colorants par les réseaux de polymères obtenue, il existe des différentes interactions électrostatiques entre le système polymère/colorant.

Mots-clés : polymère, la rétention, les colorants, les interactions électrostatiques, hydrogel.